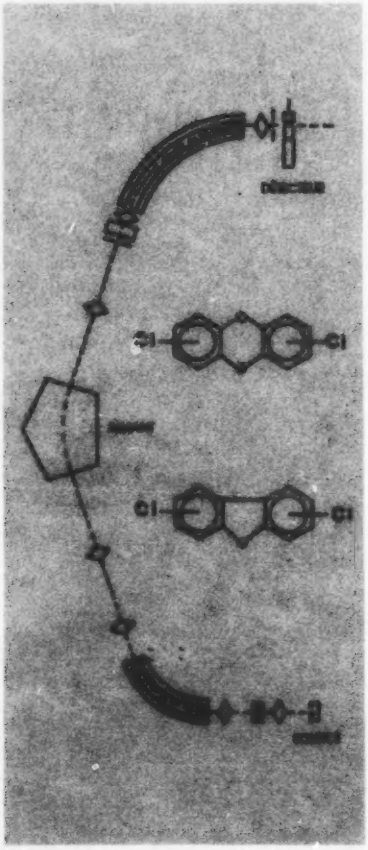
Série de la Protection de l'environnement



Méthode de référence pour le dosage des polychlorodibenzo-*para*-dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) dans les effluents des usines de pâtes et papiers

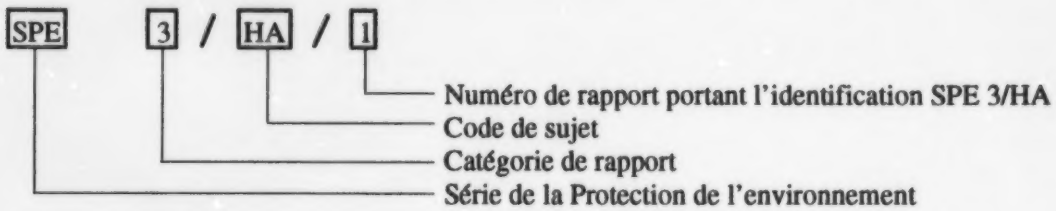
Rapport SPE 1/RM/19
Février 1992

Canada

Environnement Canada | Environment Canada

SÉRIE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Exemple de numérotation :



Catégories

1 Règlements/Lignes directrices/ Codes de pratiques
2 Évaluation des problèmes et options de contrôle
3 Recherche et développement technologique
4 Revues de la documentation
5 Inventaires, examens et enquêtes
6 Évaluations des impacts sociaux, économiques et environnementaux
7 Surveillance
8 Propositions, analyses et énoncés de principes généraux
9 Guides

Sujets

AG Agriculture
AN Technologie anaérobie
AP Polluants atmosphériques
AT Toxicité aquatique
CC Produits chimiques commerciaux
CE Consommateurs et environnement
CI Industries chimiques
FA Activités fédérales
FP Traitement des aliments
HA Déchets dangereux
IC Chimie inorganique
MA Pollution marine
MM Exploitation minière et traitement des minéraux
NR Régions du Nord et rurales
PF Papier et fibres
PG Production d'électricité
PN Pétrole et gaz naturel
RA Réfrigération et climatisation
RM Méthodes de référence
SF Traitements de surface
SP Déversements de pétrole et de produits chimiques
SRM Méthodes de référence normalisées
TS Systèmes de transport
TX Textiles
UP Pollution urbaine
WP Protection/préservation du bois

Des sujets et des codes additionnels sont ajoutés au besoin. On peut obtenir une liste des publications de la SPE en s'adressant aux Publications de la Protection de l'environnement, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3.

Printed on recycled paper

Imprimé sur du papier recyclé

Méthode de référence pour le dosage des polychlorodibenzo-*para*-dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) dans les effluents des usines de pâtes et papiers

Division de la chimie
Centre de technologie environnementale de River Road
Conservation et Protection
Environnement Canada

Rapport SPE 1/RM/19
Février 1992

92-03450/

Données de catalogage avant publication (Canada)

Méthode de référence pour le dosage des polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) dans les effluents des usines de pâtes et papiers

(Rapport ; SPE 1/RM/19)
Publ. aussi en anglais sous le titre: Reference method for the determination of polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in pulp and paper mill effluents.
Comprend des références bibliographiques.
ISBN 0-662-97335-6
No. de cat. MAS En49-24/1-19F

1. Polychlorodibenzofuranes. 2. Polychlorodibenzo-p-dioxines. 3. Pâte à papier -- Industrie -- Canada -- Déchets -- Élimination. 4. Pâte à papier -- Usines -- Canada -- Déchets -- Élimination. 5. Déchets industriels -- Canada. I. Centre environmental de River Road. Division de la chimie. II. Canada. Environnement Canada. III. Coll.: Rapport (Canada. Environnement Canada) ; SPE 1/RM/19.

TD899.W65R4314 1992 676.'042 C92-099600-0

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1992
N° de cat. En 49-24/1-19F
ISBN 0-662-97335-6

Commentaires

Pour formuler des commentaires ou obtenir des renseignements sur l'utilisation de la présente méthode de référence, s'adresser à :

Division de la chimie
Centre de technologie environnementale de River Road
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 0H3

This report is also available in English under the title *Reference Method for the Determination of Polychlorinated Dibenzo*-para-*dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) in Pulp and Paper Mill Effluents*. For copies, please contact:

Environmental Protection Publications
Technology Development Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

REMARQUE : Toute mention d'une marque déposée ou d'un produit commercial ne constitue nullement une recommandation de la part d'Environnement Canada.

Avant-propos

La méthode d'analyse décrite dans le présent document a été élaborée pour l'application de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement; *elle sert à identifier et à doser les polychlorodibenzo-*para-*dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF) présents à l'état de traces dans les effluents des usines de pâtes et papiers. La limite de détection de la méthode dépend de la matrice de l'échantillon et peut être aussi faible que de 2 à 20 pg/L (parties par 10^{-15}) pour les congénères de PCDD et de PCDF.*

*On décrit en détail la marche à suivre pour le prélèvement, l'extraction et l'épuration des échantillons ainsi que pour la séparation par chromatographie, l'identification et le dosage des tétra- à octa-CCD/CDF, y compris les congénères spécifiques 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*para-*dioxine (2,3,7,8-TCDD) et 2,3,7,8-tétrachlorodibenzofurane (2,3,7,8-TCDF).*

Pour les essais de conformité, il faut suivre rigoureusement toutes les étapes critiques de la méthode d'analyse, qui sont indiquées en caractères gras dans le présent document. Toute modification touchant ces éléments critiques risque d'invalider les résultats obtenus et doit être approuvée par écrit par Environnement Canada avant les essais. Si des modifications sont apportées sans autorisation préalable, la validité des essais sera déterminée, cas par cas, par Environnement Canada.

Foreword

The analytical methodology described in this report has been developed in support of the Canadian Environmental Protection Act *and is used to identify and quantify trace amounts of polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in pulp and paper mill effluents. The method detection limit depends on sample matrix characteristics and can be as low as 2 to 20 pg/L (parts per quadrillion) for PCDD and PCDF congeners.*

*The following procedures are described in detail: sample collection; extraction; cleanup; chromatographic separation; and identification and quantification of tetra- through octa- CDD/ CDF congeners, including 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*para*-dioxin (2,3,7,8-TCDD) and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran (2,3,7,8-TCDF).*

Application of this analytical methodology for compliance testing requires strict adherence to all critical elements in this method. Throughout this report, such critical elements are identified by bold type. Any deviation from the critical elements of this method may invalidate the test results and must be approved in writing by Environment Canada before testing. If deviations are made without prior approval, the validity of the test results shall be determined by Environment Canada on a case-by-case basis.

Table des matières

Avant-propos v
Foreword vi
Liste des figures ix
Liste des tableaux x

Section 1
Résumé 1

Section 2
Contamination et interférences 2

Section 3
Sécurité 3

Section 4
Appareillage et réactifs 4
4.1 Matériel et produits 4
4.2 Verrerie 4
4.3 Réactifs 5
4.4 Préparation de la verrerie et des produits 5

Section 5
Manipulation et traitement des échantillons 9
5.1 Manipulation et conservation des échantillons 9
5.2 Essais de performance de la méthode 9
5.3 Préparation des échantillons 9
5.4 Extraction des échantillons 10
5.4.1 Extraction du filtrat 12
5.4.2 Extraction des particules 12
5.5 Épuration des échantillons 13

Section 6
Analyse par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) 18
6.1 Appareillage 18
6.2 Paramètres du chromatographe en phase gazeuse 18
6.3 Séparation spécifique des isomères 19
6.4 Paramètres du spectromètre de masse 22
6.5 Critères d'identification des composés à doser 26
6.6 Dosage 26
6.7 Limite de détection (LD) 28
6.8 Seuil de dosage (SD) 32

Section 7
Communication des données **33**

Section 8
Sommaire relatif à l'assurance de la qualité **39**

Section 9
Validation de la méthode **41**

Références **42**

Annexe A
Mode opératoire d'échantillonnage **43**

Liste des figures

1	Colonne de conditionnement de l'alumine	7
2	Schéma de l'extraction des échantillons d'effluents d'usines de pâtes et papiers	11
3	Schéma de l'épuration et de l'analyse des échantillons d'effluents d'usines de pâtes et papiers	14
4	Colonnes d'épuration	15
5	Séparation chromatographique acceptable dans le cas de la 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF	21
6	Pic de l'ion *m/z* 304,9824 du PFK au pouvoir de résolution 10 000	23
7	Détermination du bruit	29
8	Données sur l'échantillon d'effluent	30
9	Données sur la provenance et la conservation de l'échantillon	34
10	Données de l'essai de performance de la méthode	35
11	Données d'étalonnage	36
12	Données de vérification de l'étalonnage	37
13	Données de vérification des limites de détection de l'appareil	38

Liste des tableaux

1 Composition de la solution d'analogues marqués **10**

2 Ordre d'élution d'un mélange de PCDD et de PCDF servant à la définition des fenêtres dans le cas d'une colonne DB-5 de 60 m **19**

3 Masse, type et limites de contrôle d'ions spécifiques . . **24**

4 Composition des solutions d'étalonnage de PCDD et de PCDF **25**

5 Limites de détection visées pour les effluents des usines de pâtes et papiers **32**

Section 1

Résumé

On sépare d'abord un échantillon de 1 L d'effluent d'usine de pâte en ses phases solide et liquide au moyen d'un filtre sous vide en fibre de verre. On laisse sécher à l'air la phase solide pendant toute la nuit avant de l'extraire avec du toluène dans un soxhlet. On extrait la phase liquide avec du dichlorométhane dans une ampoule à décantation. On ajoute à l'échantillon, avant de le filtrer, un mélange étalon constitué d'analogues de polychlorodibenzo-*para*-dioxines (PCDD) et de polychlorodibenzofuranes (PCDF) marqués avec un radio-isotope.

On combine les deux extraits, on les concentre et on les fait passer par une série de colonnes en vue d'éliminer, par réaction ou adsorption sélective, la plus grande partie de la matrice organique qui a été extraite en même temps que les PCDD et les PCDF. On concentre ensuite une fraction ainsi obtenue jusqu'à un faible volume connu, en vue de l'analyser.

L'analyse qualitative et quantitative des PCDD et des PCDF est réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse à haute résolution couplé à un spectromètre de masse à haute résolution et à un système informatisé de traitement des données. Pour chaque groupe de congénères de PCDD et de PCDF, on contrôle sélectivement deux ions caractéristiques. L'identité des composés est confirmée lorsqu'on décèle ces ions, dans le rapport de teneurs approprié, à l'intérieur de plages de temps de rétention établies au préalable. Le dosage repose sur l'utilisation comme étalons internes d'analogues marqués ajoutés avant le traitement des échantillons. Deux autres étalons marqués, qui sont ajoutés immédiatement avant l'analyse aux extraits obtenus à partir des échantillons, servent à la détermination du taux de récupération des analogues marqués.

Section 2

Contamination et interférences

Les solvants, les réactifs, la verrerie et le reste du matériel servant au traitement des échantillons peuvent être à l'origine d'artéfacts ou de changements des conditions de référence qui risquent de causer une hausse de la limite de détection ou d'empêcher la détection des PCDD et des PCDF présents. Les réactifs devraient être les plus purs possibles. Dans certains cas, une purification additionnelle peut être nécessaire.

Il est extrêmement important de bien nettoyer la verrerie. On devrait la rincer avec un solvant puis la laver avec une solution détergente dès que possible après l'avoir utilisée. On peut aussi, pour aider au nettoyage, traiter aux ultrasons la verrerie remplie d'une solution détergente.

Il faut démontrer que toutes les substances et tout le matériel servant à l'analyse sont exempts d'interférences. Pour ce faire, on dose un blanc de matrice, constitué d'eau très pure, au début des essais puis avec chaque lot d'échantillons.

Les substances coextraites causant des interférences varieront beaucoup d'une source à l'autre, selon la nature exacte de la matrice de l'échantillon, et leur concentration peut être des centaines ou des milliers de fois supérieure à celle de tout PCDD ou PCDF présent. Il faut donc les éliminer complètement ou diminuer le plus possible leur concentration si l'on veut doser efficacement les PCDD et les PCDF présents à l'état de traces. Les méthodes d'épuration décrites dans le présent rapport peuvent éliminer efficacement un grand nombre des substances susceptibles de causer des interférences.

Malgré l'application de méthodes d'épuration rigoureuses, le risque d'interférences dues à la matrice existe toujours. Si les limites de détection sont gravement modifiées par un bruit excessif (interférence diffuse), il faut traiter à nouveau l'extrait en appliquant des méthodes d'épuration différentes (Creaser et Haddad, 1989; NCASI, juin 1990).

Section 3

Sécurité

On n'a pas encore établi avec précision la toxicité de tous les composés utilisés dans cette méthode ou analysés par celle-ci; néanmoins, chacun d'entre eux devrait être considéré comme présentant un risque pour la santé, et il faudrait donc réduire le plus possible l'exposition à ces composés (Environnement Canada et Santé et Bien-être social Canada, 1990).

Tous les travaux liés à l'analyse des PCDD et des PCDF, y compris la préparation, la manipulation et l'entreposage de tous les échantillons et de tous les étalons, devraient être effectués dans un laboratoire spécialement conçu à cette fin, possédant les caractéristiques suivantes de conception et de fonctionnement :

- accès limité;
- ventilation suffisante;
- pression inférieure à celle des zones environnantes;
- branchement de tous les conduits d'évacuation de l'air sur une sortie commune munie d'un système d'épuration;
- génératrice de secours capable d'assurer le fonctionnement complet du laboratoire en cas de panne d'électricité;
- système auxiliaire indépendant d'alimentation en air conçu de façon à se mettre en marche en cas de fermeture du système principal d'alimentation en air de l'édifice;
- contrôle visuel de la performance du système de ventilation;
- système d'alarme doté de signaux sonores et visuels distinctifs et permettant de signaler à tout le personnel travaillant dans l'édifice les conditions pouvant être dangereuses.

Le personnel du laboratoire doit toujours porter des vêtements de protection, soit des lunettes de protection, des combinaisons jetables, des bottes jetables (à titre facultatif) et des gants jetables. D'autres appareils de protection, comme des écrans faciaux et des appareils respiratoires à cartouche chimique ou à réservoir filtrant, devraient être disponibles dans le laboratoire en cas de déversement mineur. Les installations et les appareils de sécurité courants, tels que les douches d'urgence, les trousses de premiers soins, les douches oculaires et les extincteurs, doivent être faciles d'accès.

Les analyses ne devraient être effectuées que par des personnes expérimentées qui ont reçu une formation spéciale et qui connaissent parfaitement les dangers que présentent les produits chimiques à l'étude. Il faut élaborer des directives en matière de sécurité portant notamment sur les méthodes sûres et sans danger d'entreposage et de manipulation des PCDD et des PCDF, le nettoyage et l'entretien des lieux, le confinement des produits déversés, le nettoyage des lieux où se produisent des déversements et le confinement des déchets solides et liquides. Tout le personnel du laboratoire doit recevoir copie de ces directives et les suivre à la lettre.

Appareillage et réactifs

4.1 Matériel et produits

Extracteur : Soxhlet de 200 mL (piège à humidité Dean-Stark, à titre facultatif), réfrigérant, cartouche d'extraction de 45 mm sur 125 mm en verre ou en cellulose, ballon de 500 mL et chauffe-ballon à température réglable.

Évaporateur rotatif : Modèle R-110 de marque Büchi ou l'équivalent.

Balance : Balance à plateau supérieur d'une portée de 1 600 g et d'une précision de lecture de 0,01 g, pour la pesée des échantillons et des réactifs.

Pipettes : Électroniques ou mécaniques; divers volumes, de 10 à 1 000 µL.

Étuve à vide : Température maximale de 225 °C, pour le conditionnement du charbon, de la silice, de la silice revêtue de réactifs, du sulfate de sodium et de la laine de verre.

Four à moufle : De marque Lindberg ou l'équivalent, pour l'activation de l'alumine à 350 °C.

Pompes : De surpression/dépression pouvant produire une dépression de 85 kPa (25 po de Hg), pour le fonctionnement de l'évaporateur rotatif et pour la filtration sous vide.

Filtres : Gelman A/E ou l'équivalent, de 11 cm de diamètre.

Papier pour pesées

Pinces, spatules, cuillers

Nettoyeur à ultrasons

Dessiccateurs

Lave-verrerie automatique

Chromatographe en phase gazeuse, spectromètre de masse et système informatisé de traitement des données : *Cf.* section 6.

4.2 Verrerie

Bechers : Divers volumes, de 150 à 2 000 mL.

Entonnoirs Buchner : 12 cm de diamètre.

Fioles à filtration : 2 L.

Ampoules à décantation : 2 L.

Ballons : 250 et 500 mL.

Erlenmeyers : 500 mL, avec bouchon de verre.

Entonnoirs pour poudre : 7 cm de diamètre.

Éprouvettes graduées : 10, 50, 100 et 250 mL.

Pipettes Pasteur : 22 cm, jetables.

Boîtes de Pétri : 14 cm de diamètre.

Colonne en verre : Volume d'au moins 1 L, avec robinet en téflon, pour le lavage au solvant de la silice, du sulfate de sodium et de la laine de verre.

Colonnes d'épuration : Acide et base, alumine (*cf.* figure 4).

Colonne de conditionnement de l'alumine : *Cf.* figure 1.

Pipettes graduées : 5,0 et 10,0 mL, graduées à intervalles de 0,1 mL, pour la préparation des mélanges étalons de PCDD et de PCDF.

Flacons pour extraits d'échantillons : Volume de 1 mL, intérieur en forme de V, avec bouchon à vis à garniture finie téflon.

Flacons : Divers volumes de 1,5 à 40 mL, en verre ambré, avec bouchon à vis à garniture finie téflon.

4.3 Réactifs

Étalons : On peut se procurer auprès de Cambridge Isotope Laboratories, de Woburn, MA, des solutions étalons certifiées de PCDD et de PCDF naturels, des étalons marqués au carbone 13 ainsi que des mélanges servant à la définition des fenêtres et à l'évaluation de la performance des colonnes.

Solvants : Tous les solvants sont de qualité «distillé dans du verre». Les solvants suivants sont nécessaires : hexane, toluène, dichlorométhane et acétone.

Gaz : Azote et hélium de pureté supérieure.

Eau : Eau distillée ou désionisée très pure préparée en laboratoire (système Milli-Q de Millipore ou système équivalent avec filtration sur charbon).

Autres : On peut se procurer de la silice (Bio-Sil A, de 100 à 200 mesh) et de l'alumine basique (AG 10, de 100 à 200 mesh) auprès de Bio-Rad Laboratories de Richmond, CA, ou obtenir des équivalents appropriés auprès d'autres sources. On peut se procurer du charbon AX-21 auprès de Anderson Development Company, Adrian, MI. Tous les autres réactifs, y compris l'acide sulfurique, l'hydroxyde de sodium, le nitrate d'argent et le sulfate de sodium, doivent être de qualité «réactif ACS» ou supérieure.

4.4 Préparation de la verrerie et des produits

Verrerie. On doit scrupuleusement nettoyer toute la verrerie réutilisable dès que possible après l'avoir utilisée. La rincer avec le dernier solvant utilisé, puis avec de l'hexane et de l'acétone. La laver ensuite avec une solution détergente chaude, puis la rincer successivement avec de l'eau chaude, de l'eau désionisée, trois portions d'acétone, trois portions d'hexane et trois portions de dichlorométhane. Lorsque la verrerie est très contaminée, il est souvent utile de la nettoyer dans un appareil à ultrasons rempli d'une solution détergente. Lorsqu'on emploie une brosse, il faut prendre bien soin de ne pas rayer les parois de verre. La verrerie est séchée à l'air ou dans une étuve, puis entreposée dans un endroit exempt de tout contaminant.

On doit analyser un échantillon de vérification de la propreté de la verrerie avant de traiter les échantillons à analyser. Rincer chacun des articles de verrerie servant à la manipulation des échantillons, notamment les soxhlets, les réfrigérants, les ballons, les entonnoirs, les colonnes, les flacons et les évaporateurs rotatifs, avec trois portions d'hexane et trois portions de dichlorométhane. Combiner tous les liquides de rinçage en un échantillon, y ajouter des analogues, soumettre l'échantillon à une épuration (étape facultative) **et l'analyser par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) afin de déterminer la présence de toute substance pouvant causer des interférences ainsi que la**

concentration de tout PCDD ou PCDF présent. On ne peut procéder à l'analyse d'échantillons que lorsque la concentration des PCDD ou des PCDF présents, s'il y en a, est inférieure à la concentration maximale admissible (*cf.* section 8).

Laine de verre. Tasser de la laine de verre dans une grosse colonne en verre (1 L ou plus), puis la laver avec de l'hexane et avec du dichlorométhane. Le volume de solvant utilisé pour chaque lavage devrait être le double du volume estimé de la laine de verre dans la colonne. Transférer la laine de verre lavée dans un gros becher. Recouvrir d'un papier d'aluminium préalablement rincé avec de l'hexane et avec du dichlorométhane, laisser sécher à l'air sous une hotte, puis conditionner toute la nuit à 225 °C dans une étuve ventilée. Conserver dans une bouteille propre à large ouverture et à bouchon de verre.

Sulfate de sodium (Na_2SO_4). Mettre du sulfate de sodium granulaire anhydre dans la colonne ayant servi à la préparation de la laine de verre, puis le laver deux fois avec de l'hexane et deux fois avec du dichlorométhane. Le volume de solvant utilisé pour chaque lavage devrait être le double du volume estimé du sulfate de sodium dans la colonne. Transférer dans un gros becher, recouvrir d'un papier d'aluminium préalablement rincé au solvant, puis sécher dans une étuve à 50 °C pendant au moins 1 h et conditionner toute la nuit à 225 °C. Conserver au dessiccateur dans une bouteille propre à bouchon à vis garni de téflon.

Silice. Mettre environ 350 g de Bio-Sil A (suffisamment de silice pour 35 colonnes d'épuration) dans la grosse colonne en verre utilisée pour préparer la laine de verre et le sulfate de sodium. Laver ensuite avec de l'hexane puis avec du dichlorométhane, de la façon indiquée ci-dessus. Sécher dans une étuve à 50 °C pendant au moins 1 h dans un becher recouvert d'un papier d'aluminium préalablement rincé au solvant, puis conditionner à 225 °C pendant au moins 4 h. Conserver au dessiccateur dans une bouteille de verre à bouchon à vis garni de téflon.

Silice et H_2SO_4 à 44 % (*m/m*). Ajouter, par portions d'environ 5 mL, 78,6 g de H_2SO_4 (acide sulfurique) concentré à 100 g de silice fraîchement conditionnée dans un erlenmeyer de 500 mL à bouchon de verre. Après chaque addition, agiter vigoureusement jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Conserver dans la fiole bouchée. Cette quantité est suffisante pour garnir 40 colonnes d'épuration. On recommande de ne pas préparer une plus grande quantité. (**Attention** : Ce produit possède toutes les propriétés de l'acide sulfurique concentré. Manipuler avec soin.)

Silice et NaOH 1 *M* à 33 % (*m/m*). Ajouter, par portions, 24,6 g d'une solution molaire de NaOH (hydroxyde de sodium) à 50 g de silice fraîchement conditionnée dans un erlenmeyer à bouchon de verre. Après chaque addition, agiter jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Conserver dans une bouteille à bouchon à vis garni de téflon.

Silice et $AgNO_3$ à 10 % (*m/m*). Dissoudre 5,6 g de $AgNO_3$ (nitrate d'argent) dans 21,5 mL d'eau désionisée. Ajouter cette solution, par portions, à 50 g de silice fraîchement conditionnée dans un erlenmeyer à bouchon de verre. Après chaque addition, agiter jusqu'à l'obtention d'une poudre uniformément revêtue qui circule librement. Lorsque tout le nitrate d'argent a été ajouté, laisser le produit reposer pendant environ 30 min, recouvrir l'erlenmeyer d'un papier d'aluminium rincé au solvant et le mettre dans une étuve à

30 °C. Au cours d'une période de 5 h, augmenter graduellement la température de l'étuve jusqu'à 120 °C et poursuivre le conditionnement à cette température pendant toute la nuit. Laisser refroidir jusqu'à la température ambiante, puis transférer immédiatement dans une bouteille en verre ambré à bouchon à vis garni de téflon. Exposer le moins possible ce produit à la lumière et le conserver dans un dessiccateur jusqu'au moment de l'utiliser.

Silice et charbon AX-21 à 5 %. Laver 7 g de poudre de charbon AX-21 par suspension dans 100 mL de méthanol, puis filtrer à vide sur un filtre de fibre de verre (Gelman A/E ou l'équivalent) placé dans un entonnoir Buchner. Rincer deux fois avec 100 mL de méthanol et maintenir la dépression jusqu'à ce que le méthanol cesse complètement de couler. Sécher dans une étuve à vide pendant plusieurs heures à la température ambiante, puis maintenir à 130 °C pendant au moins 72 h.

Combiner 5,0 g de charbon AX-21 préparé à 95 g de gel de silice préparé dans une bouteille à large ouverture et à bouchon à vis garni de téflon. Mélanger en agitant jusqu'à l'obtention d'une couleur uniforme. Activer à 130 °C pendant au moins 24 h, puis fermer la bouteille et la conserver au dessiccateur. Il peut se révéler nécessaire de réactiver le mélange au bout de plusieurs semaines d'entreposage.

Alumine basique. Peser une portion d'alumine contenant de 2 à 3 g de plus qu'il n'en faut, à raison de 2,5 g par échantillon, pour le nombre d'échantillons compris dans chaque lot à traiter. La placer dans la colonne de conditionnement (figure 1) et la laver deux fois avec de l'hexane et deux fois avec du dichlorométhane. Le volume de solvant utilisé pour chaque lavage devrait représenter de deux à trois fois le volume estimé de l'alumine dans la colonne de conditionnement. Une fois le solvant écoulé, immobiliser l'alumine en mettant dans la colonne un tampon de laine de verre préalablement nettoyée. Débarrasser l'alumine humide de la plus grande partie possible du solvant qu'elle contient en créant une dépression à l'extrémité de la colonne, puis mettre la colonne dans le four à moufle. Raccorder l'extrémité de la colonne possédant un rodage à une bouteille d'azote

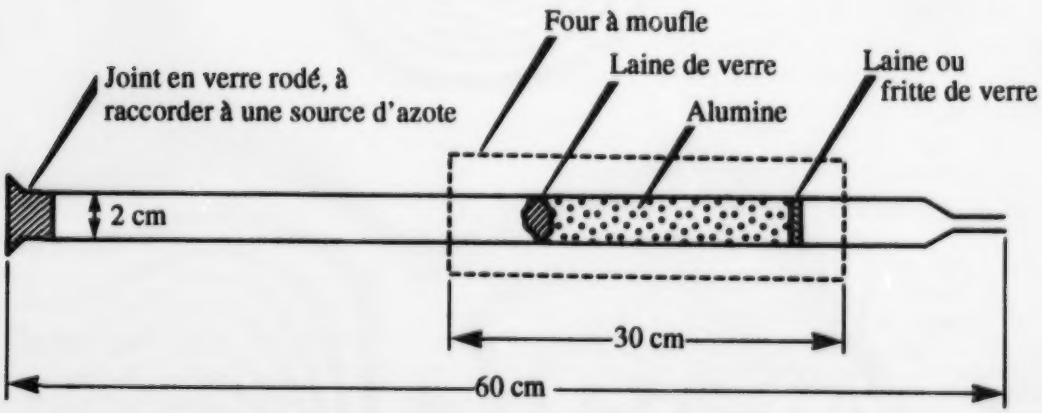


Figure 1 Colonne de conditionnement de l'alumine

prépurifié. Avant d'allumer le four, purger l'alumine avec de l'azote à un débit de 200 à 400 mL/min pendant environ 30 min. Maintenir le courant d'azote et conditionner l'alumine à 350 °C pendant au moins 2 h.

L'alumine conditionnée devrait être utilisée dès qu'elle est retirée du four à moufle. Ne pas la conserver en vue de l'utiliser ultérieurement. (**Attention** : verre chaud.)

Section 5

Manipulation et traitement des échantillons

5.1 Manipulation et conservation des échantillons

Dès la réception des échantillons au laboratoire, on doit les examiner pour voir dans quel état ils se trouvent et pour s'assurer qu'ils sont étiquetés correctement. Signaler au client tout problème potentiel relatif à leur intégrité. On devrait traiter les échantillons aussitôt que possible après les avoir enregistrés et leur avoir apposé des étiquettes portant des numéros de code du laboratoire. **Remplir les formulaires d'identification accompagnant les échantillons, les faire signer par la personne autorisée et les conserver à des fins de vérification. Les documents relatifs à l'analyse des échantillons doivent aussi être disponibles à des fins de vérification.**

Il faut garder les échantillons à une température de 1 à 5 °C entre leur réception et le début de l'extraction. (**Attention** : protéger contre le gel.)

5.2 Essais de performance de la méthode

Avant d'analyser des échantillons, le laboratoire doit mener des essais de performance de la méthode pour prouver qu'il est en mesure d'atteindre une précision et une exactitude acceptables.

On doit préparer, traiter et analyser, tout comme s'il s'agissait d'échantillons réels, trois blancs de matrice (composés chacun de 1 L d'eau très pure) dopés avec des quantités connues d'étalons naturels et d'analogues marqués. La solution de dopage des congénères naturels doit contenir tous les congénères de dioxine et de furane chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8, à des concentrations égales à celles indiquées au tableau 4 pour la solution d'étalonnage SE2. La composition de la solution de dopage des analogues est présentée au tableau 1. Le volume nécessaire au dopage est de 50 µL de chaque solution. Les solutions étalons de composés naturels et d'analogues sont diluées avec de l'acétone immédiatement avant le dopage (*cf.* 5.3).

Au cours de chacun des trois essais, le taux de récupération de chacun des congénères naturels de PCDD et de PCDF (après correction pour tenir compte de la récupération des analogues) doit se situer entre 80 et 120 % (autrement dit, l'exactitude doit être de ± 20 %). Le taux de récupération de chacun des analogues marqués doit se situer entre 40 et 120 %.

Aucun échantillon prélevé *in situ* ne doit être traité avant que les essais de performance de la méthode ne donnent des résultats acceptables. Ces essais doivent être repris chaque fois que les procédures d'extraction ou d'épuration sont modifiées de quelque façon que ce soit, chaque fois qu'un réactif portant un numéro de lot différent est utilisé ou lorsque les derniers essais de performance remontent à plus de trois mois.

5.3 Préparation des échantillons

Pour chaque lot d'échantillons de 1 L qui est traité, préparer une solution diluée fraîche d'analogues marqués de PCDD et

de PCDF (tableau 1) en ajoutant, pour chaque échantillon, 50 µL de la solution mère à 950 µL d'acétone (dilution au vingtième).

Peser à 1 g près l'échantillon, dans sa bouteille, sur une balance à plateau supérieur. On déterminera ultérieurement son poids net en soustrayant de ce chiffre le poids de la bouteille sèche. Le poids net de l'échantillon doit se situer entre 900 et 1 100 g. À l'intérieur de ces limites, on convertit le poids en volume en supposant que l'échantillon a une densité de 1,0 g/mL.

Ajouter à l'échantillon (dans sa bouteille) 1,0 mL de la solution d'analogues marqués fraîchement préparée (tableau 1). Agiter soigneusement la bouteille plusieurs fois ou mélanger la solution sur un agitateur magnétique pendant l'heure qui suit pour que les analogues marqués s'équilibrent au sein de la matrice de l'échantillon brut.

Après 1 h, filtrer l'échantillon sous vide sur un filtre en fibre de verre Gelman A/E préalablement pesé, et recueillir le filtrat dans une fiole à filtration de 2 L. Compléter la filtration avec plusieurs portions d'eau désionisée afin d'enlever les particules qui restent. Conserver la bouteille qui renfermait l'échantillon, car elle sera utilisée ultérieurement (*cf.* 5.4.1). Maintenir la dépression jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de filtrat qui passe. Transférer dans une boîte de Pétri le filtre et les particules qui adhèrent encore aux parois de l'entonnoir Buchner, et sécher le tout dans un dessiccateur. Peser le filtre séché qui porte la fraction solide de l'échantillon. Cette fraction sera extraite dans un soxhlet et le filtrat le sera dans une ampoule à décantation.

5.4 Extraction des échantillons

La figure 2 illustre de façon schématique le mode opératoire d'extraction des échantillons, dont voici une description détaillée.

Tableau 1 Composition de la solution d'analogues marqués

Analogue	Solution mère dans le toluène (pg/µL)	Solution de dopage dans l'acétone (pg/µL)
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	20	1
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	20	1
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD	20	1
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF	20	1
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD	20	1
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF	20	1
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	20	1
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	20	1
$^{13}C_{12}$-OCDD	40	2

Le $^{13}C_{12}$-OCDF n'est pas utilisé à cause de la possibilité d'interférence dans l'analyse de l'OCDD.

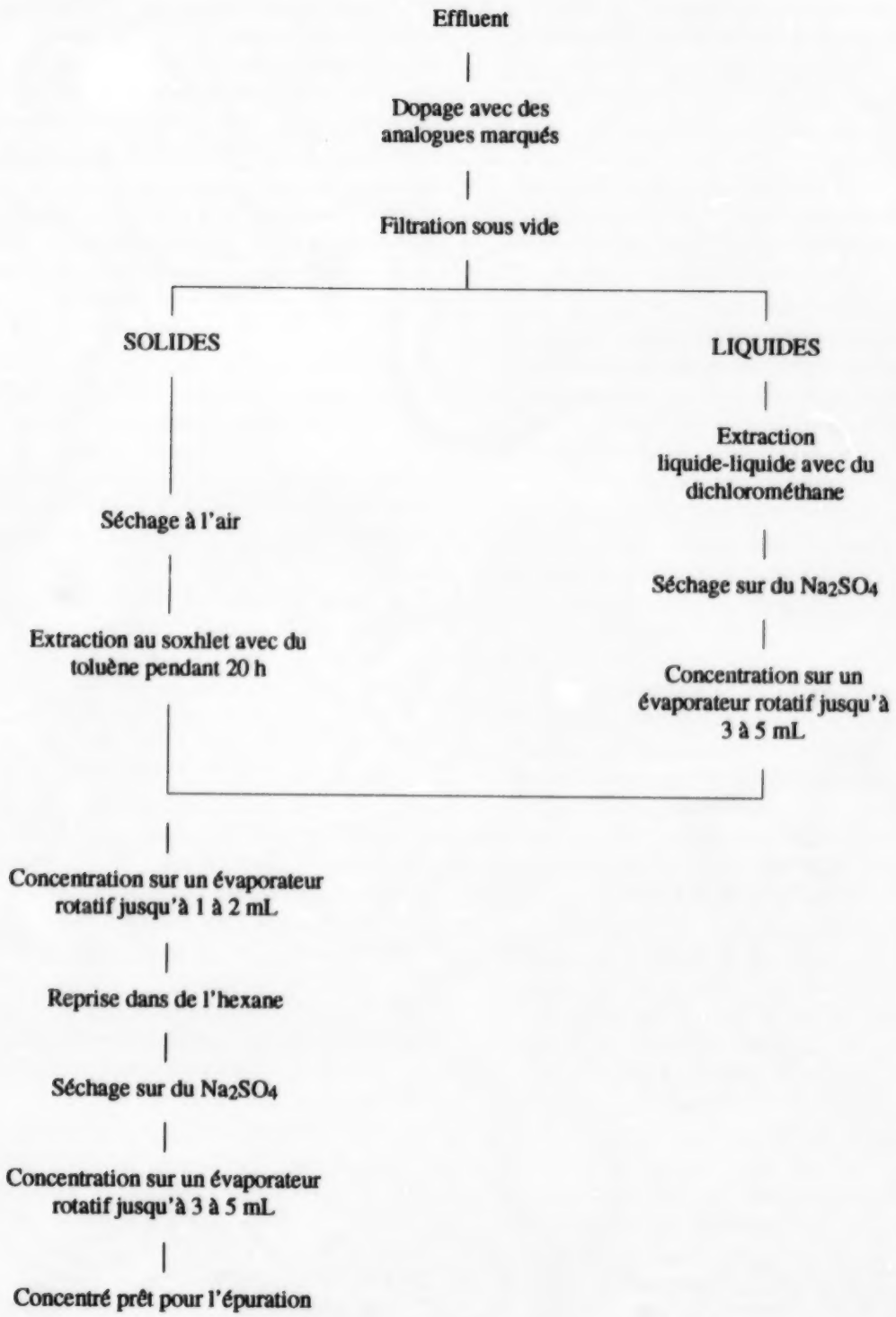


Figure 2 Schéma de l'extraction des échantillons d'effluents d'usines de pâtes et papiers

5.4.1 Extraction du filtrat

Transvaser quantitativement le filtrat de la fiole à filtration dans une ampoule à décantation propre de 2 L, en rinçant trois fois avec de l'eau désionisée. À trois reprises, verser 60 mL de dichlorométhane dans la bouteille vide qui contenait l'échantillon et agiter avant de transvaser dans l'ampoule à décantation. Extraire le filtrat et les liquides de rinçage en agitant vigoureusement l'ampoule à décantation pendant 2 min, tout en laissant s'échapper la pression au besoin. Laisser reposer pendant au moins 10 min pour que les couches aqueuse et organique se séparent. Récupérer la couche organique dans un ballon à fond rond de 500 mL. Si l'émulsion est persistante, la verser dans un gros becher propre et en provoquer mécaniquement la séparation, par exemple en la faisant passer à travers un tampon peu compact de laine de verre.

Répéter toute cette opération encore deux fois en utilisant chaque fois 100 mL de dichlorométhane. Rincer l'ampoule à décantation avec une autre portion de 30 mL de dichlorométhane. Si, à ce point-ci, on observe la présence de la moindre trace d'eau ou d'émulsion dans le ballon, filtrer l'extrait sur une couche de sulfate de sodium rincé au dichlorométhane, retenue dans un entonnoir pour poudre placé au-dessus d'un deuxième ballon de 500 mL. Réunir les extraits et les liquides de rinçage et les concentrer jusqu'à 3 à 5 mL sur un évaporateur rotatif à 30 °C avant de les combiner à l'extrait de la fraction particulaire de l'échantillon.

5.4.2 Extraction des particules

Placer une cartouche préextraite dans un becher propre en verre et y déposer le filtre contenant les particules séchées. En rinçant avec du toluène, faire passer dans la cartouche les petites quantités de solides qui peuvent rester dans la boîte de Pétri, puis recouvrir l'échantillon d'une couche de laine de verre propre. Poser la cartouche dans le soxhlet. Verser dans le ballon environ 350 mL de toluène. Raccorder le ballon au soxhlet, puis rincer trois fois au toluène le becher où se trouvait la cartouche en versant chaque fois le liquide de rinçage dans le soxhlet. Raccorder ce dernier au réfrigérant refroidi à l'eau et l'envelopper avec du papier d'aluminium pour l'isoler thermiquement. Refluxer l'échantillon à raison de trois à quatre cycles à l'heure.

Après au moins 16 h d'extraction, rincer au toluène l'intérieur du réfrigérant et laisser refroidir l'appareil. Siphonner le solvant du soxhlet dans le ballon. À trois reprises, rincer le soxhlet au toluène et siphonner le liquide de rinçage dans le ballon.

Ajouter l'extrait de filtrat concentré à l'extrait de particules, rincer trois fois le ballon avec de l'hexane et ajouter les liquides de rinçage. Concentrer l'échantillon combiné jusqu'à 1 à 2 mL sur un évaporateur rotatif à 72 °C ou moins. Changer de solvant en ajoutant environ 100 mL d'hexane au ballon qui contient l'échantillon, et reprendre l'étape de la concentration.

Sécher l'échantillon en le faisant passer à travers du sulfate de sodium rincé à l'hexane et retenu dans un entonnoir posé au-dessus d'un ballon de 250 mL. Compléter le transfert en rinçant d'abord le ballon extracteur, puis le sulfate de sodium, avec trois portions d'hexane de 5 mL. Concentrer l'échantillon jusqu'à 3 à 5 mL sur un évaporateur rotatif à 30 °C. L'échantillon est maintenant prêt pour l'épuration.

5.5 *Épuration des échantillons*

On peut utiliser le mode opératoire décrit ci-après ou tout autre mode opératoire permettant d'obtenir un extrait d'échantillon de qualité suffisante pour répondre à tous les critères de performance de la méthode concernant le dosage des substances visées.

La figure 3 illustre de manière schématique le mode opératoire de base recommandé pour l'épuration des échantillons. La figure 4 représente les colonnes d'épuration nécessaires à l'application de la méthode (Lamparski et Nestrick, 1980; Environnement Canada, 1989).

Colonne d'acide, de base, de nitrate d'argent et de silice. Boucher l'extrémité de la colonne avec de la laine de verre puis y déposer les produits suivants, dans l'ordre : 1,5 g de silice et de $AgNO_3$ à 10 % (couche du fond); 1 g de silice; 2 g de silice et de NaOH 1 *M* à 33 %; 1 g de silice; 4 g de silice et de H_2SO_4 à 44 %; 2 g de silice; et environ 1 g de sulfate de sodium pour coiffer la colonne. Entre chaque addition, tapoter la colonne pour égaliser les couches.

Prélaver la colonne ainsi préparée avec 30 mL d'une solution à 2 % de dichlorométhane dans de l'hexane (*V/V*). Dès que le dessus de la couche de solvant atteint le haut de la couche de sulfate de sodium, placer un ballon de 250 mL sous la colonne. Au moyen d'une pipette Pasteur, transférer l'extrait brut concentré dans la colonne puis, toujours avec la même pipette, y déposer trois portions de 5 mL d'une solution à 2 % de dichlorométhane dans de l'hexane (*V/V*) qui auront servi à rincer le ballon contenant l'échantillon.

Lorsque le dessus de la couche de liquides de rinçage atteint le haut de la couche de sulfate de sodium, verser dans la colonne une portion supplémentaire de 50 mL de la solution à 2 % de dichlorométhane dans de l'hexane (*V/V*). Une fois le solvant complètement écoulé, évaluer la saturation de la couche d'acide et de la couche de nitrate d'argent en observant si ces couches sont uniformément colorées.

S'il y a saturation de la couche d'acide, laver l'extrait d'échantillon (dans de l'hexane) avec de l'acide sulfurique concentré dans une ampoule à décantation et répéter l'opération avec de nouvelles portions d'acide (quatre lavages au maximum) jusqu'à décoloration complète de la couche d'acide. Ensuite, laver l'extrait avec de l'eau désionisée, avec du NaOH 1 *M* et, une dernière fois, avec de l'eau désionisée et le sécher sur du sulfate de sodium de la manière décrite précédemment.

S'il y a saturation de la couche de nitrate d'argent, faire passer l'extrait d'échantillon concentré à travers une autre colonne renfermant 2,5 g de silice et de nitrate d'argent à 10 %. Éluer l'extrait d'échantillon à travers la colonne prélavée avec 30 mL d'une solution à 2 % de dichlorométhane dans de l'hexane.

Ajouter 100 mL d'hexane à l'éluat et concentrer jusqu'à 1 à 2 mL sur un évaporateur rotatif à 30 °C.

Chromatographie sur colonne d'alumine. Boucher l'extrémité inférieure de la colonne d'alumine avec de la laine de verre et y déposer 2,5 g d'alumine basique fraîchement préparée (*cf.* 4.4), puis la coiffer avec 0,5 cm de sulfate de sodium. Ajouter 15 mL d'hexane pour prélaver la colonne. Dès que le dessus de la couche d'hexane atteint le haut de la couche de sulfate de sodium, placer sous la colonne un ballon de 250 mL portant l'étiquette «Fraction 1». Transférer dans la colonne d'alumine, au moyen d'une

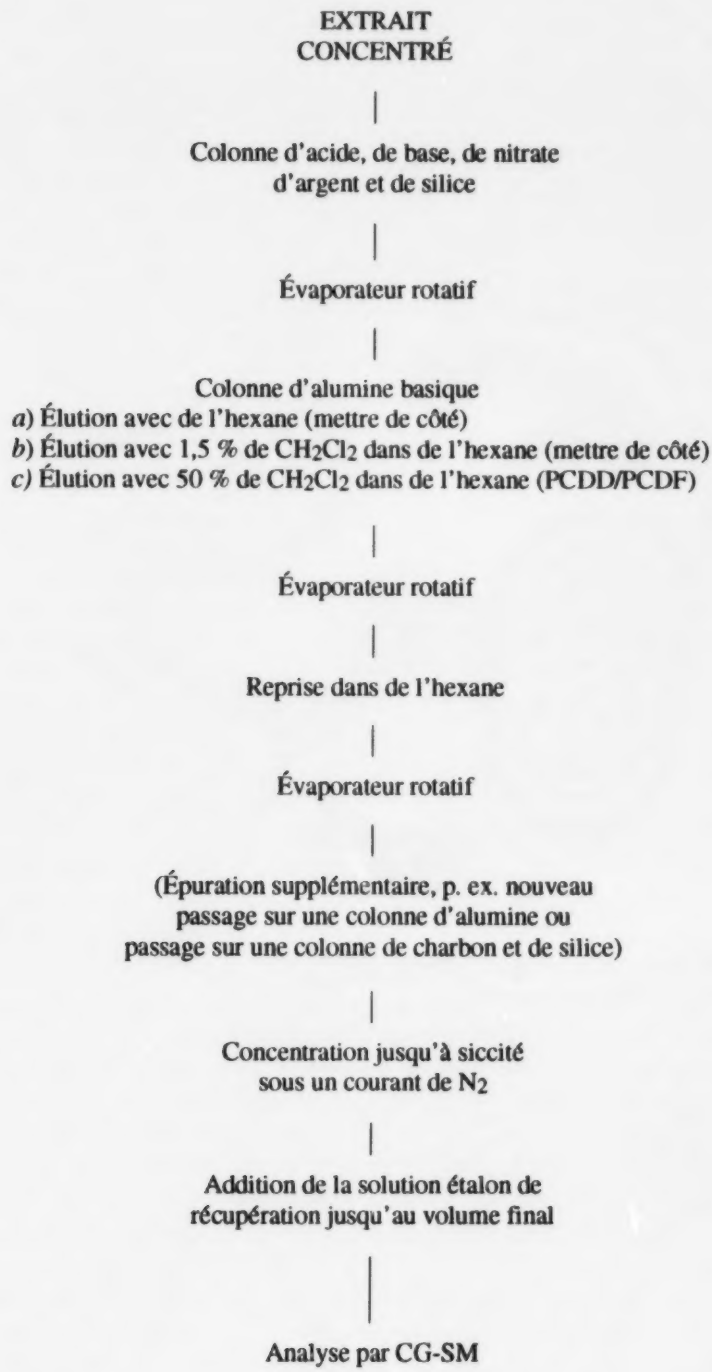


Figure 3 Schéma de l'épuration et de l'analyse des échantillons d'effluents d'usines de pâtes et papiers

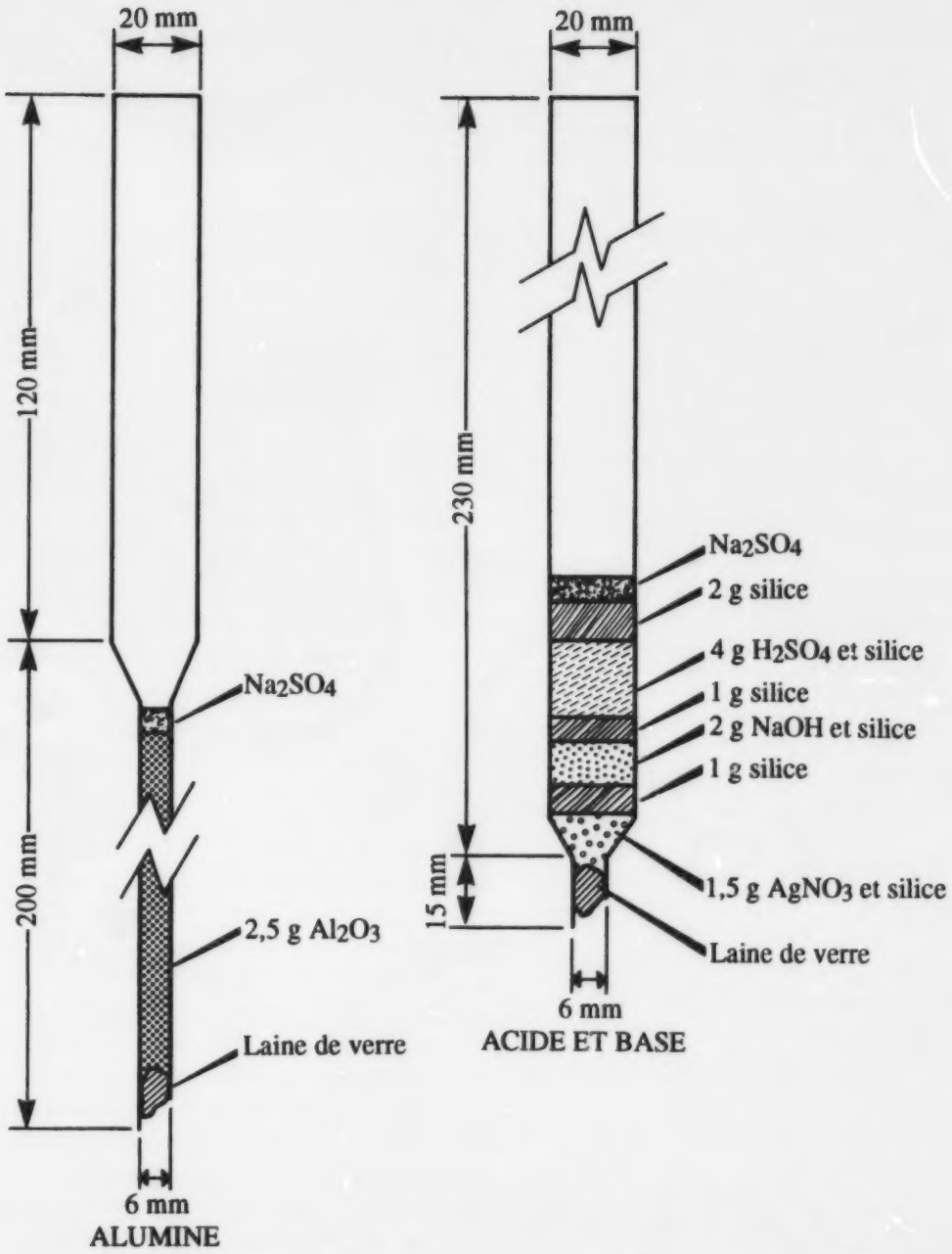


Figure 4 Colonnes d'épuration

pipette Pasteur, l'extrait concentré provenant de la colonne d'acide, de base, de nitrate d'argent et de silice. Dès que le dessus de la couche d'extrait d'échantillon atteint le haut de la couche de sulfate de sodium, faire suivre de trois portions de 5 mL d'hexane ayant servi à rincer le ballon contenant l'échantillon. Dès que le dessus de la couche de liquides de rinçage atteint le haut de la couche de sulfate de sodium, verser dans la colonne une quantité supplémentaire de 30 mL d'hexane (deux fois 15 mL). Quand le dessus de cette couche de solvant atteint le haut de la couche de sulfate de sodium, ajouter dans la colonne 20 mL d'une solution fraîchement préparée à 1,5 % de dichlorométhane dans de l'hexane. Mettre de côté la fraction combinée ainsi recueillie (fraction 1). Dès que le dessus de la couche de solvant dans la colonne atteint à nouveau le haut de la couche de sulfate de sodium, remplacer le ballon étiqueté «Fraction 1» par un ballon de 250 mL étiqueté «Fraction 2».

Verser dans la colonne 30 mL d'une solution à 50 % de dichlorométhane dans de l'hexane (*V/V*) et laisser la colonne se vider complètement. C'est cette fraction qui contient les PCDD et les PCDF. Concentrer cette fraction jusqu'à 1 à 2 mL, changer de solvant en ajoutant environ 100 mL d'hexane dans le ballon contenant l'échantillon et reprendre l'étape de la concentration.

Préparer une autre colonne d'alumine de la manière décrite ci-dessus (étape facultative) puis, en suivant la même méthode, faire passer l'échantillon (fraction 2) dans la colonne et recueillir l'éluat (fraction 1) dans le ballon qui contient l'éluat de la première colonne. Recueillir également la fraction 2 dans le ballon initial. Concentrer les deux fractions jusqu'à environ 1 mL sur un évaporateur rotatif à 30 °C. Transvaser la fraction 1 dans un flacon ambré de 1,5 mL et la mettre de côté. Elle pourra servir au dosage des PCDD et des PCDF si l'on n'obtient pas un taux satisfaisant de récupération des analogues pour la fraction 2.

Au moyen d'une pipette Pasteur, transférer la fraction 2, qui contient les PCDD et les PCDF, dans un flacon à échantillon de 1 mL à intérieur en forme de V (*cf.* 4.2) et la concentrer sous un léger courant d'azote prépurifié. Compléter le transfert de l'échantillon en prélevant dans le ballon, avec la même pipette, trois portions de rinçage de 0,5 mL d'hexane. Concentrer l'extrait jusqu'à l'obtention d'un petit volume (environ 100 µL) et mettre le flacon au réfrigérateur à 5 °C ou moins jusqu'à l'analyse.

Juste avant l'analyse par CG-SM, sécher l'échantillon sous un léger courant d'azote prépurifié. Ajouter dans le flacon d'échantillon 20 µL de la solution étalon de récupération contenant 50 pg/µL de $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD et 50 pg/µL de $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD dans du toluène. Boucher le flacon et le traiter aux ultrasons pendant 1 min ou le laisser reposer pendant au moins 1 h avant l'analyse.

Colonne de charbon AX-21 et de silice (étape facultative). Préparer une colonne en verre de 8 mm sur 260 mm en coupant les deux extrémités d'une pipette sérologique jetable de 10 mL. Y déposer, dans l'ordre, un bouchon de laine de verre, 1 g de charbon activé et de silice, 1 cm de silice et un autre bouchon de laine de verre. Prérincer la colonne avec 5 mL de cyclohexane et de dichlorométhane mélangés à parts égales, l'extrémité portant le bouchon de silice étant tournée vers le bas. Renverser la colonne et pratiquer un second rinçage avec 5 mL de cyclohexane et de dichlorométhane

mélangés à parts égales. Introduire l'échantillon, repris dans environ 1 mL d'hexane, dans la colonne placée avec le bouchon de silice vers le haut. Après les avoir utilisées pour rincer le flacon de l'échantillon, compléter le transfert avec deux portions de 2 mL de cyclohexane et de dichlorométhane mélangés à parts égales. Éluer au moyen de 6 mL de cyclohexane et de dichlorométhane mélangés à parts égales, puis de 20 mL de dichlorométhane, de méthanol et de toluène mélangés dans des proportions de 75, 20 et 5 %. Éliminer tous les éluats obtenus jusqu'à ce point. Retourner la colonne de sorte que le bouchon de silice soit au bas, et éluer avec 30 mL de toluène. Recueillir l'éluat dans un ballon de 250 mL. Concentrer l'échantillon sur un évaporateur rotatif à 72 °C et le transférer dans un flacon de la manière décrite précédemment.

Section 6

Analyse par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)

6.1 Appareillage

Le chromatographe en phase gazeuse doit avoir une stabilité thermique de ± 0,2 °C ou moins sur toute son échelle de fonctionnement; il doit permettre l'emploi de programmes d'augmentation de la température comportant au moins trois étapes, et sa configuration doit permettre l'utilisation d'une colonne capillaire. Celle-ci est directement couplée à un spectromètre de masse de n'importe quelle configuration, à haute résolution et à double focalisation. Le spectromètre est programmé par l'analyste pour l'acquisition séquencée de certaines données de SM pour chaque groupe de congénères. On utilise les modes de bombardement électronique et de détection d'ions spécifiques.

6.2 Paramètres du chromatographe en phase gazeuse

Il faut obtenir les conditions optimales de fonctionnement tant pour la séparation par chromatographie gazeuse que pour l'analyse par spectrométrie de masse des constituants séparés.

Pour obtenir une séparation chromatographique acceptable sur une colonne de 60 m de type DB-5 (polyméthyl[5 % phényl]silicone) ou l'équivalent (*cf.* 6.3), on peut se servir de la série suivante de paramètres comme point de départ :

- Température de l'injecteur : 300 °C pour injection avec ou sans diviseur de flux, ou température ambiante pour injection sur colonne.

- Température de l'interface : 290 °C.

- Programme de température : 1) température initiale de 100 °C pour injection avec ou sans diviseur de flux ou de 70 °C pour injection sur colonne, maintenue pendant 1 min; 2) passer de 100 (ou 70) à 200 °C à raison de 40 °C/min; 3) passer de 200 à 235 °C à raison de 3 °C/min; 4) maintenir à 235 °C pendant 10 min; 5) passer de 235 à 310 °C à raison de 8 °C/min; 6) maintenir à 310 °C pendant 15 min.

Pour choisir les paramètres optimaux de CG et les fenêtres appropriées de temps de rétention pour le dosage des PCDD et des PCDF en mode de détection séquencée d'ions spécifiques sur une colonne DB-5 de 60 m, on se base sur l'analyse de mélanges de définition des fenêtres qui contiennent les congénères élués en premier et en dernier pour chaque groupe d'homologues des produits à doser. L'ordre suivant lequel se fait l'élution, présenté dans le tableau 2, est tel que l'on peut définir, sans aucun chevauchement, cinq fenêtres de rétention correspondant aux cinq degrés de chloration (de quatre à huit atomes de chlore). Dans des conditions optimales, l'intervalle entre les derniers congénères de TCDD et de TCDF élués et les premiers congénères de P_5CDF élués ne dépasse pas 0,1 min. Les paramètres qui

permettent d'obtenir un temps de rétention de 25 min ou plus pour la 2,3,7,8-TCDD correspondent généralement à des conditions qui assurent l'écart optimal entre les composés tétrachlorés et les composés pentachlorés et qui permettent de respecter le critère de performance décrit ci-après.

6.3 Séparation spécifique des isomères

En se servant d'hélium comme gaz vecteur à une vitesse linéaire adéquate et en appliquant un programme approprié de température du four, il est possible, avec une colonne DB-5 de 60 m (Ø int. de 0,25 mm et pellicule de 0,25 µm d'épaisseur), de séparer de manière satisfaisante la 2,3,7,8-TCDD de ses isomères voisins 1,2,3,7-, 1,2,3,8- et 1,2,3,9-TCDD. De plus, cette colonne sépare facilement, jusqu'à la ligne de base, les deux isomères d'hepta-CDD ainsi que les quatre isomères d'hepta-CDF. Toutefois, la colonne DB-5 ne permet pas de distinguer le 2,3,7,8-TCDF de ses isomères voisins 1,2,4,9-, 2,3,4,8- et 2,3,4,6-TCDF. **Pour déterminer la quantité exacte de 2,3,7,8-TCDF qui peut se retrouver dans un échantillon, il faut procéder à une analyse sur une seconde colonne. Le recours à une seconde colonne n'est obligatoire que lorsque les résultats du passage sur la colonne DB-5 indiquent que la concentration de 2,3,7,8-TCDF peut être égale ou supérieure au niveau admissible.** Sur une colonne DB-225 de 30 m, on peut distinguer le 2,3,7,8-TCDF de ses isomères voisins 2,3,4,7- et 1,2,3,9-TCDF.

Tableau 2 **Ordre d'élution d'un mélange de PCDD et de PCDF servant à la définition des fenêtres dans le cas d'une colonne DB-5 de 60 m**

Groupe d'homologues	Isomère élué en premier	Isomère élué en dernier	Fenêtre de temps de rétention* (min)
TCDD	1,3,6,8-	1,2,8,9-	25,0 - 29,7
TCDF	1,3,6,8-	1,2,8,9-	23,4 - 29,7
P_5CDD	1,2,4,6,8/ 1,2,4,7,9-	1,2,3,8,9-	31,5 - 34,0
P_5CDF	1,2,4,6,8/ 1,3,4,6,8-	1,2,3,8,9-	30,0 - 34,2
H_6CDD	1,2,4,6,7,9/ 1,2,4,6,8,9-	1,2,3,4,6,7-	35,6 - 37,3
H_6CDF	1,2,3,4,6,8-	1,2,3,4,8,9-	35,1 - 37,8
H_7CDD	1,2,3,4,6,7,9-	1,2,3,4,6,7,8-	39,9 - 40,7
H_7CDF	1,2,3,4,6,7,8-	1,2,3,4,7,8,9-	39,5 - 41,3
OCDD			47,0
OCDF			47,3

* D'après le programme de température donné en 6.2.

On peut également se servir d'une colonne DB-Dioxin de 60 m pour l'analyse de la 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF parce que cette colonne permet de séparer la 2,3,7,8-TCDD de ses isomères voisins 1,2,4,6-/1,2,4,9- et 1,2,3,7-/1,2,6,8-TCDD, ainsi que le 2,3,7,8-TCDF de ses isomères voisins 2,3,4,7- et 2,3,4,8-TCDF. Cependant, cette colonne ne peut servir efficacement à l'analyse des homologues.

Il est important de savoir que la plupart des congénères chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8 ne peuvent être identifiés uniquement avec une colonne DB-5, même dans des conditions optimales. En effet, pour cette colonne et pour toutes les autres, on ne dispose pas actuellement sur le marché de tous les congénères qui seraient nécessaires pour vérifier la séparation chromatographique des congénères de penta-CDD/CDF et d'hexa-CDD/CDF chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8 par rapport à leurs plus proches voisins. Les quantités obtenues pour ces congénères représentent donc les concentrations maximales possibles. On doit bien signaler les résultats obtenus pour ces composés de façon à prévenir que d'autres isomères peuvent avoir été élués en même temps.

On détermine si la résolution chromatographique est acceptable, comme celle illustrée à la figure 5, en analysant un mélange de contrôle de la performance de la colonne renfermant, en concentrations égales, de la 2,3,7,8-TCDD ou du 2,3,7,8-TCDF ainsi que ses plus proches voisins d'élution. Sur une colonne DB-5 de 60 m, la hauteur de la vallée entre les deux pics d'élution les plus proches doit être inférieure à 25 % de la hauteur du pic de la 2,3,7,8-TCDD. Sur une colonne DB-225 de 30 m, la hauteur d'aucune vallée ne doit excéder 30 % de la hauteur du pic du 2,3,7,8-TCDF. Il est nécessaire de vérifier tous les jours si la résolution chromatographique est acceptable.

Lorsque le critère approprié de hauteur de la vallée n'est pas respecté, on devrait pouvoir déterminer à l'évidence s'il suffit d'apporter des ajustements mineurs aux paramètres du chromatographe pour obtenir une performance conforme aux exigences. Si ce n'est pas le cas, il est habituellement possible de ramener la performance au niveau recherché sans avoir à remplacer la colonne. **Chaque fois que la colonne est débranchée, à l'une ou l'autre de ses extrémités, parce qu'on essaie de rétablir la performance du chromatographe ou pour toute autre raison, il faut rétablir ou revérifier tous les autres paramètres de performance du chromatographe et du spectromètre (*cf.* 6.2 et 6.4) avant la reprise de l'analyse d'échantillons, et on doit procéder à un nouvel étalonnage (*cf.* 6.6).**

D'autres colonnes de CG au fonctionnement bien connu sont disponibles dans le commerce mais ne sont pas décrites ici; on peut les utiliser si l'on est en mesure de démontrer que le critère approprié de hauteur de la vallée est respecté.

En combinant les mélanges nécessaires, il est possible d'évaluer en un seul passage le choix des fenêtres de temps de rétention et la performance de la colonne. On peut ensuite comparer, pour la 2,3,7,8-TCDD naturelle ou marquée, le temps de rétention obtenu lors de ce passage combiné et ceux obtenus lors de passages ultérieurs d'étalons ou d'échantillons; cela permet de déterminer avec exactitude la limite séparant la fenêtre des isomères tétrachlorés de celle des isomères pentachlorés, de manière à compenser toute dérive des temps de rétention qui pourrait se produire au cours d'une journée.

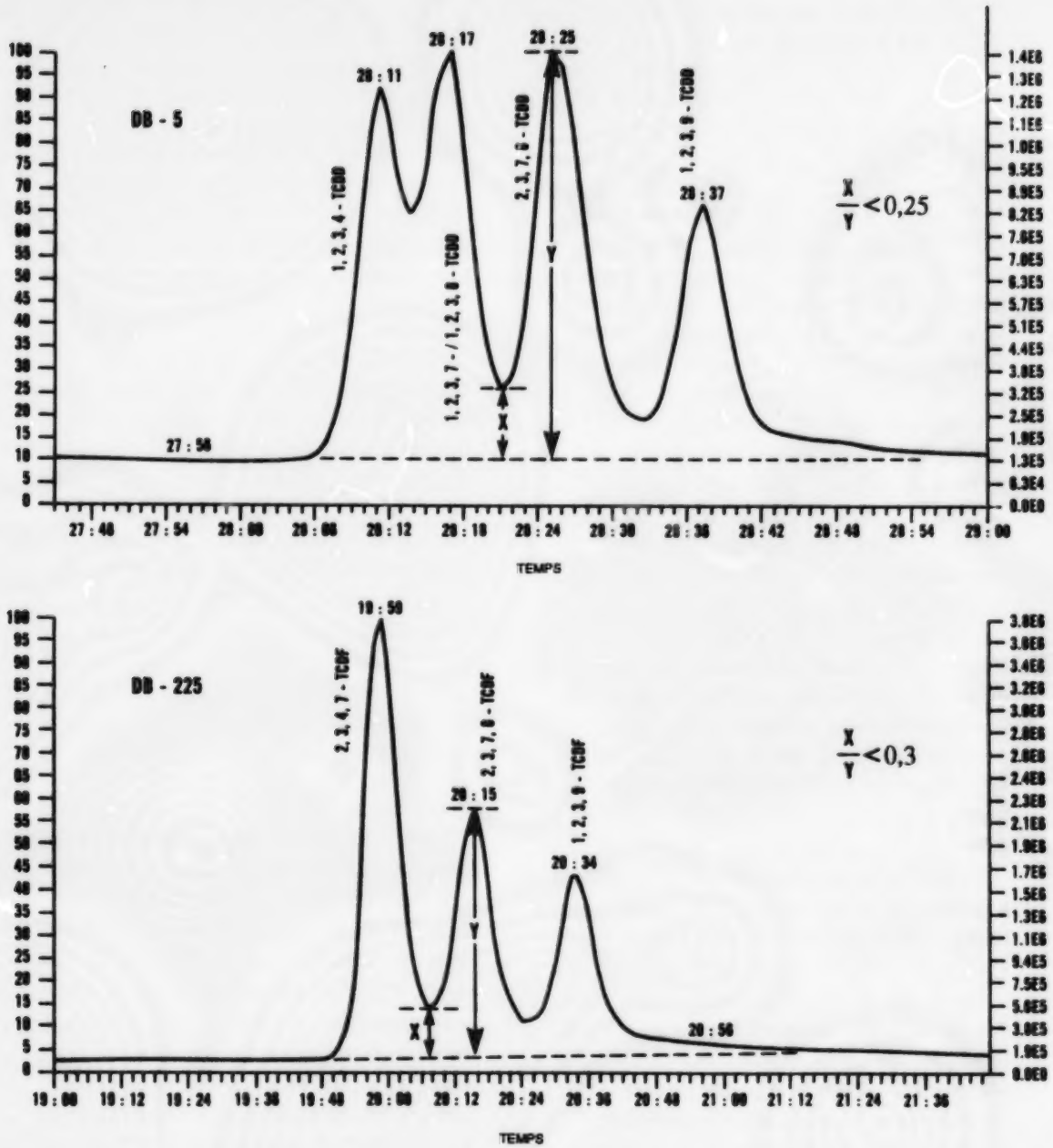


Figure 5 **Séparation chromatographique acceptable dans le cas de la 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF**

6.4 Paramètres du spectromètre de masse

L'appareil fonctionne dans le mode de bombardement électronique. Il est recommandé d'optimiser l'énergie d'ionisation pour la détection des groupes d'ions moléculaires de PCDD et de PCDF; sa valeur devrait être comprise entre 28 et 40 eV.

Les masses doivent être mesurées avec exactitude jusqu'à la troisième décimale. Pour l'application de la présente méthode, le spectromètre fonctionne avec un pouvoir de résolution statique de 10 000 (vallée de 10 %). Un exemple de ce pouvoir de résolution est donné à la figure 6. On introduit du perfluokérosène (PFK) dans la chambre d'injection du produit de référence, puis on effectue quelques balayages pour obtenir une série normale de spectres d'étalonnage qui fourniront des données de référence utilisées au cours de l'enregistrement ultérieur des spectres. **Régler le pouvoir de résolution de l'appareil à un minimum de 10 000 (vallée de 10 %) pour un *m/z* de 304,9824 et, à l'aide de la série de spectres de référence, vérifier que le *m/z* de 380,9760 du PFK se situe à 5 ppm près de la valeur exacte. Il faut confirmer que la résolution est acceptable immédiatement après chaque série d'injections effectuée conformément à la présente méthode de référence. On recommande fortement d'effectuer des vérifications à des intervalles appropriés au cours des séries d'injections de longue durée. Des exemplaires imprimés de ces mesures (forme et largeur des pics) doivent être conservés à des fins de vérification.** On poursuit l'injection de PFK pendant tout le cycle de saisie des données sur les échantillons pour s'assurer que le spectromètre détecte toujours les masses exactes de tous les ions importants pour l'analyse.

La quantité du composé de référence (PFK) qui pénètre dans la chambre d'ionisation devrait être contrôlée et réglée de manière à ce que les variations obtenues avec l'ion le plus abondant dont la masse sert de référence ne dépassent pas 10 % de la valeur maximale des paramètres du détecteur utilisé pour l'analyse. On peut ainsi contrôler efficacement toute variation de sensibilité susceptible de se produire en cours d'analyse.

Chaque masse de référence doit être contrôlée et ne doit pas varier de plus de 10 % à l'intérieur de la fenêtre qui lui correspond. Si l'on observe des variations de plus de 10 %, il est possible que des interférences dues à des substances éluées simultanément réduisent de beaucoup la sensibilité de l'appareil (U.S. EPA, 1990). À ce stade, il ne servirait à rien d'injecter de nouveau l'échantillon; la seule solution consiste à épurer davantage l'extrait et ce, jusqu'à ce que la masse de référence ne varie pas de plus de 10 % pendant toute la durée correspondant à sa fenêtre. **Les données sur les masses de référence doivent être conservées à des fins de vérification.**

À un pouvoir de résolution minimal de 10 000 et avec un temps total de balayage d'environ 1 seconde pour chacun des groupes d'ions énumérés au tableau 3, injecter dans le système de CG-SM de 1 à 2 µL de la solution d'étalonnage n° 3 (SE3) de PCDD et de PCDF (dont la composition est donnée au tableau 4). Le rapport des teneurs isotopiques de chacun des composés naturels et des analogues à doser doit concorder avec les rapports théoriques correspondants, à l'intérieur des limites de contrôle indiquées au tableau 3. S'il y a une seule valeur à l'extérieur de ces limites, c'est qu'il existe

sans aucun doute un problème qui doit être cerné et corrigé avant le passage à une autre étape. Si l'on constate que le problème est lié au réglage des paramètres du spectromètre, le moindre changement à ce stade risque de modifier le pouvoir de résolution; ce dernier doit donc être mesuré de nouveau une fois qu'on aura obtenu des rapports acceptables des teneurs d'ions.

La solution d'étalonnage nº 1 (SE1) sert à évaluer les limites de détection de l'appareil. **À un pouvoir de résolution de 10 000, l'injection de 0,25 pg de TCDD et de TCDF doit permettre l'obtention, pour chacun des quatre ions contrôlés, d'un pic au moins cinq fois plus élevé que le signal correspondant au bruit de fond (c.-à-d. que le rapport signal/bruit doit être égal ou supérieur à 5).** Si l'on ne peut doser ces composés à ces teneurs, il faut ajuster les paramètres de l'appareil tout en conservant un pouvoir de résolution acceptable. Autrement dit, pour que l'appareil fonctionne dans des conditions acceptables, tous les critères de détection et de dosage doivent être respectés simultanément.

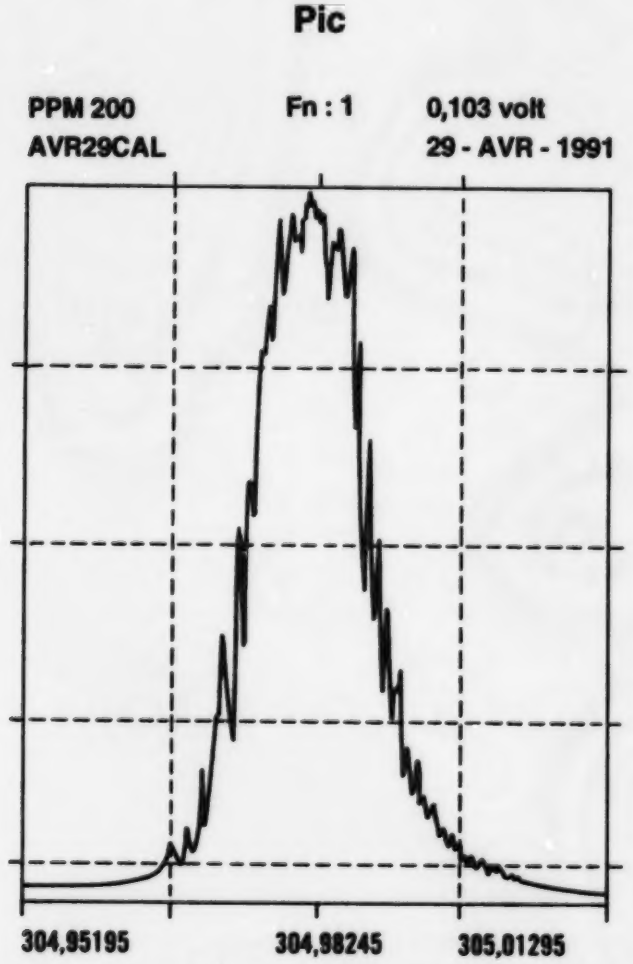


Figure 6 Pic de l'ion *m/z* 304,9824 du PFK au pouvoir de résolution 10 000

Tableau 3 Masse, type et limites de contrôle d'ions spécifiques

N° de la fenêtre	Composé	Ions de mesure (*m/z*)		Type d'ions	Limites de contrôle pour le rapport isotopique
		1er	2e		
	TCDF	303,9016	305,8987	*m*/*m*+2	0,65 - 0,89
	$^{13}C_{12}$-TCDF	315,9419	317,9389	*m*/*m*+2	0,65 - 0,89
1	TCDD	319,8965	321,8936	*m*/*m*+2	0,65 - 0,89
	$^{13}C_{12}$-TCDD	331,9368	333,9339	*m*/*m*+2	0,65 - 0,89
	H_6CDPE*	375,8364		*m*+2	
	PFK	316,9824		Référence	
	P_5CDF	339,8597	341,8567	*m*+2/*m*+4	1,32 - 1,78
	$^{13}C_{12}$-P_5CDF	351,9000	353,8970	*m*+2/*m*+4	1,32 - 1,78
2	P_5CDD	355,8546	357,8516	*m*+2/*m*+4	1,32 - 1,78
	$^{13}C_{12}$-P_5CDD	367,8949	369,8919	*m*+2/*m*+4	1,32 - 1,78
	H_7CDPE*	409,7974		*m*+2	
	PFK	366,9792		Référence	
	H_6CDF	373,8208	375,8178	*m*+2/*m*+4	1,05 - 1,43
	$^{13}C_{12}$-H_6CDF	383,8639	385,8610	*m*/*m*+2	0,43 - 0,59
3	H_6CDD	389,8157	391,8127	*m*+2/*m*+4	1,05 - 1,43
	$^{13}C_{12}$-H_6CDD	401,8559	403,8529	*m*+2/*m*+4	1,05 - 1,43
	O_8CDPE*	445,7555		*m*+4	
	PFK	380,9760		Référence	
	H_7CDF	407,7818	409,7789	*m*+2/*m*+4	0,88 - 1,20
	$^{13}C_{12}$-H_7CDF	419,8220	421,8191	*m*+2/*m*+4	0,88 - 1,20
4	H_7CDD	423,7766	425,7737	*m*+2/*m*+4	0,88 - 1,20
	$^{13}C_{12}$-H_7CDD	435,8169	437,8140	*m*+2/*m*+4	0,88 - 1,20
	N_9CDPE*	479,7165		*m*+4	
	PFK	430,9728		Référence	
	OCDF	441,7428	443,7398	*m*+2/*m*+4	0,76 - 1,02
	OCDD	457,7378	459,7348	*m*+2/*m*+4	0,76 - 1,02
5	$^{13}C_{12}$-OCDD	469,7780	471,7750	*m*+2/*m*+4	0,76 - 1,02
	D_{10}CDPE*	513,6775		*m*+4	0,76 - 1,02
	PFK	454,9728		Référence	

* Pour le dosage des PCDF, il ne doit pas y avoir de réponse du diphényléther chloré, à cause de la similitude des rapports isotopiques de ces composés.

Tableau 4 Composition des solutions d'étalonnage de PCDD et de PCDF

Étalons de PCDD et de PCDF	pg/µL (dans du toluène)			
	SE1[a]	SE2	SE3[b]	SE4
Étalons naturels[c,d]				
2,3,7,8-TCDD	0,25	1	5	25
2,3,7,8-TCDF	0,25	1	5	25
1,2,3,7,8-P_5CDD	0,50	2	10	50
1,2,3,7,8-P_5CDF	0,50	2	10	50
2,3,4,7,8-P_5CDF	0,50	2	10	50
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	0,50	2	10	50
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	0,50	2	10	50
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	0,50	2	10	50
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	0,50	2	10	50
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	0,50	2	10	50
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	0,50	2	10	50
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	0,50	2	10	50
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	0,50	2	10	50
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	0,50	2	10	50
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	0,50	2	10	50
OCDD	1	4	20	100
OCDF	1	4	20	100
Analogues marqués				
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-OCDD	100	100	100	100
Étalons de récupération				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD[e]	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD[f]	50	50	50	50

[a] Sert aussi à déterminer les limites de détection.
[b] Sert, chaque jour, à la vérification de l'étalonnage et des rapports de teneurs.
[c] Les isomères des penta- et des hepta-CDF et ceux des hexa-CDD/CDF sont énumérés dans leur ordre d'élution sur une colonne DB-5.
[d] On se sert d'une solution de congénères naturels aux concentrations de la solution SE2 en tant que solution de dopage pour les essais de performance de la méthode (*cf.* 5.2).
[e] Indicateur du temps de rétention et étalon de récupération pour les tétra- et les penta-CDD/CDF.
[f] Indicateur du temps de rétention et étalon de récupération pour les hexa- et les hepta-CDD/CDF et l'OCDD.

6.5 Critères d'identification des composés à doser

Les constituants des échantillons sont identifiés comme PCDD ou PCDF si les données de CG-SM recueillies à leur sujet satisfont aux critères suivants :

a) **Les pics obtenus pour chacun des deux groupes d'ions moléculaires doivent être au moins trois fois plus élevés que le signal correspondant au bruit de fond** (c.-à-d. que le rapport signal/bruit doit être égal ou supérieur à 3; *cf.* 6.7 pour une définition du bruit).

b) **Le rapport des isotopes chlorés pour les deux groupes d'ions moléculaires doit se situer à 15 % près du rapport exact** (*cf.* tableau 3).

c) **Les sommets des pics des deux ions de mesure doivent coïncider à 2 secondes près.**

d) **Les concentrations de PCDF rapportées pour chaque échantillon doivent être marquées d'un «E» si un pic enregistré dans la bande du diphényléther chloré culmine à deux secondes près du temps de rétention d'un congénère apparent de PCDF et si la réponse pour l'ion d'éther est supérieure à 5 % de la somme des aires de pic pour les deux ions de furane contrôlés.**

e) **Les constituants des échantillons sont reconnus comme des congénères chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8 si le critère suivant est aussi respecté :**

1) Dans le cas d'un congénère dont un analogue marqué se trouve dans le mélange de dopage, tous les sommets des pics des ions du composé naturel et de son analogue doivent coïncider à 3 secondes près.

2) Dans le cas d'un congénère dont on ne trouve pas d'analogue marqué dans le mélange de dopage, les sommets des pics des deux ions de mesure doivent coïncider entre eux à 2 secondes près, et les deux pics doivent coïncider à 3 secondes près au temps de rétention prévu du congénère considéré. Le temps de rétention prévu est déterminé à partir des temps de rétention relatifs connus de ces congénères.

6.6 Dosage

Le dosage des PCDD et des PCDF se fait au moyen de la méthode de l'étalonnage interne, qui repose sur la linéarité de la réponse du spectromètre dans le temps et sur l'échelle d'étalonnage établie grâce aux solutions énumérées au tableau 4. Cette méthode est facile à intégrer à un programme de traitement des données.

Le dosage par étalonnage interne est fondé sur l'utilisation de coefficients de réponse (K). Pour les étalons naturels, il s'agit du rapport entre la réponse du composé à doser et celle de son analogue marqué (étalon interne); sa valeur demeure constante sur toute la plage de concentrations où la réponse du spectromètre est linéaire. En l'utilisant, ainsi que les réponses enregistrées pour le composé naturel et son analogue au cours des essais d'échantillons, on peut calculer directement la concentration de PCDD et de PCDF, corrigée en fonction de la récupération de l'analogue. On calcule et on consigne séparément le taux de récupération de l'analogue, car il est un indice de la qualité globale des concentrations mesurées.

On calcule les coefficients de réponse de l'étalon naturel (K_n) et de l'étalon interne (K_E) au moyen des formules suivantes :

$$K_n = \frac{A_n \cdot c_E}{A_E \cdot c_n}$$

$$K_E = \frac{A_E \cdot c_r}{A_r \cdot c_E}$$

où :

K_n = coefficient de réponse de l'étalon naturel par rapport à l'étalon interne

K_E = coefficient de réponse de l'étalon interne par rapport à l'étalon de récupération

A_n = aire du pic de l'ion (ou des deux ions) de mesure pour l'étalon naturel

A_E = aire du pic de l'ion (ou des deux ions) de mesure pour l'étalon interne correspondant

A_r = aire du pic de l'ion (ou des deux ions) de mesure pour la $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD ou la $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD

c_n = concentration de l'étalon naturel, en pg/µL

c_E = concentration de l'étalon interne correspondant, en pg/µL

c_r = concentration de la $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD ou de la $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD, en pg/µL

Avec ces coefficients de réponse, on peut calculer la concentration de PCDD et de PCDF dans l'échantillon ainsi que le taux de récupération de l'étalon interne au moyen des formules suivantes:

$$c_x = \frac{\left(\sum_{k=1}^{n} A_k\right) m_E}{A_{E_x} \cdot K_n \cdot V}$$

$$r_E = \frac{A_{E_x} \cdot m_r \cdot 100}{A_{r_x} \cdot m_E \cdot K_E}$$

où :

c_x = concentration du composé à doser dans l'échantillon, corrigée en fonction de la quantité récupérée, en pg/L

A_k = aire du pic de l'ion (ou des deux ions) du $k^{ième}$ isomère homologue du composé à doser (n = 1 lors du dosage d'un isomère particulier)

m_E = masse de l'étalon interne correspondant ajouté à l'échantillon, en pg

A_{E_x} = aire du pic de l'ion (ou des deux ions) de mesure de l'étalon interne correspondant dans l'extrait

V = volume de l'échantillon, en L

r_E = taux de récupération de l'étalon interne, en pourcentage

m_r = masse de $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD (étalon de récupération des tétra- et des penta-CDD/CDF) ou de $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD (étalon de récupération des hexa- et des hepta-CDD/CDF et de l'OCDD) dans l'extrait, en pg

A_{r_x} = aire du pic de l'ion (ou des deux ions) de mesure pour la $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD ou la $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD dans l'extrait

Dans le cas des homologues représentés par plus d'un isomère dans les solutions d'étalonnage, on utilise le coefficient de réponse «moyen de l'homologue» pour doser tous les composés qui ne sont pas des congénères chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8.

La qualité des données d'étalonnage servant au calcul des coefficients de réponse doit être bonne et définissable. Pour l'étalonnage initial, on procède au calcul en analysant la série de quatre solutions d'étalonnage dont la composition est donnée au tableau 4. L'écart-type relatif des quatre coefficients doit être inférieur à 15 % pour la 2,3,7,8-TCDD et le 2,3,7,8-TCDF et inférieur à 20 % pour tous les autres composés naturels à doser. Cette valeur correspond en fait à un critère de linéarité de la réponse. **Si ce critère est respecté, l'étalonnage est réussi, et l'on utilise les valeurs moyennes des coefficients de réponse pour les calculs de dosage. La courbe d'étalonnage obtenue doit être vérifiée par dosage de l'étalon de vérification de l'étalonnage (SE3), au moins une fois par période de 12 h où l'on effectue des dosages d'échantillons** (*cf.* section 8).

6.7 Limite de détection de la méthode (LD)

La limite de détection de la méthode de dosage des PCDD et des PCDF est la concentration minimale d'un composé à doser dans l'extrait qui produit une série de pics bien définis avec un rapport isotopique acceptable et un rapport signal/bruit de 3 pour l'ion de mesure. La valeur de cette limite peut être directement influencée par des variables telles que la matrice et la taille de l'échantillon, le volume final de l'extrait, le volume injecté lors du dosage, le taux de récupération des analogues, la performance de la colonne de CG, les paramètres du chromatographe, le bruit électronique et la sensibilité des instruments.

La limite de détection figurant dans le rapport doit être corrigée en fonction du taux de récupération des analogues. On la calcule au moyen de la formule suivante :

$$LD = \frac{3 \cdot N \cdot \frac{A}{H} \cdot m_E}{A_{E_x} \cdot K_n \cdot V}$$

où :

N = estimation de la somme du bruit électronique et chimique (matrice), exprimée en hauteur de pic (d'un seul ion ou des deux ions)

A/H = rapport entre l'aire et la hauteur du pic de l'ion de mesure de l'étalon interne

m_E = masse de l'étalon interne ajouté à l'échantillon, en pg

A_{Ex} = aire du pic de l'ion (ou des deux ions) de mesure de l'étalon interne dans l'échantillon

K_n = coefficient de réponse du composé naturel, défini au point 6.6

V = volume de l'échantillon, en L

Le bruit moyen peut se déterminer manuellement, comme le montre la figure 7. On convertit l'amplitude du bruit en aire au moyen du rapport entre l'aire et la hauteur observé pour le ou les pics du ou des ions de l'analogue correspondant pendant le dosage de l'échantillon.

On doit déterminer le bruit correspondant à chaque groupe d'homologues à partir des chromatogrammes obtenus pour

l'échantillon. Lorsque la bande d'un ion de mesure renferme un ou plusieurs gros pics empêchant d'observer le bruit, on devrait changer d'échelle sur une partie du chromatogramme de manière à pouvoir évaluer l'amplitude du bruit.

Lorsque la seule raison pour rejeter la détection de l'un ou l'autre des 17 congénères chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8 est un rapport isotopique incorrect, les exigences de rapport sont les suivantes : 1) à la partie I du formulaire «Données sur l'échantillon d'effluent» (figure 8), indiquer le résultat par les lettres «NDR» dans la colonne «pg/L»; 2) calculer une concentration pour le congénère tout comme si le rapport était conforme et inscrire cette valeur entre parenthèses dans la colonne «LD»; 3) à la partie II du même formulaire, inscrire entre parenthèses le ou les ions de mesure; et 4) inscrire le rapport isotopique réel, entre parenthèses, dans la colonne adjacente. La concentration indiquée entre parenthèses inscrite dans la partie I ne doit pas être incluse dans le total correspondant des homologues.

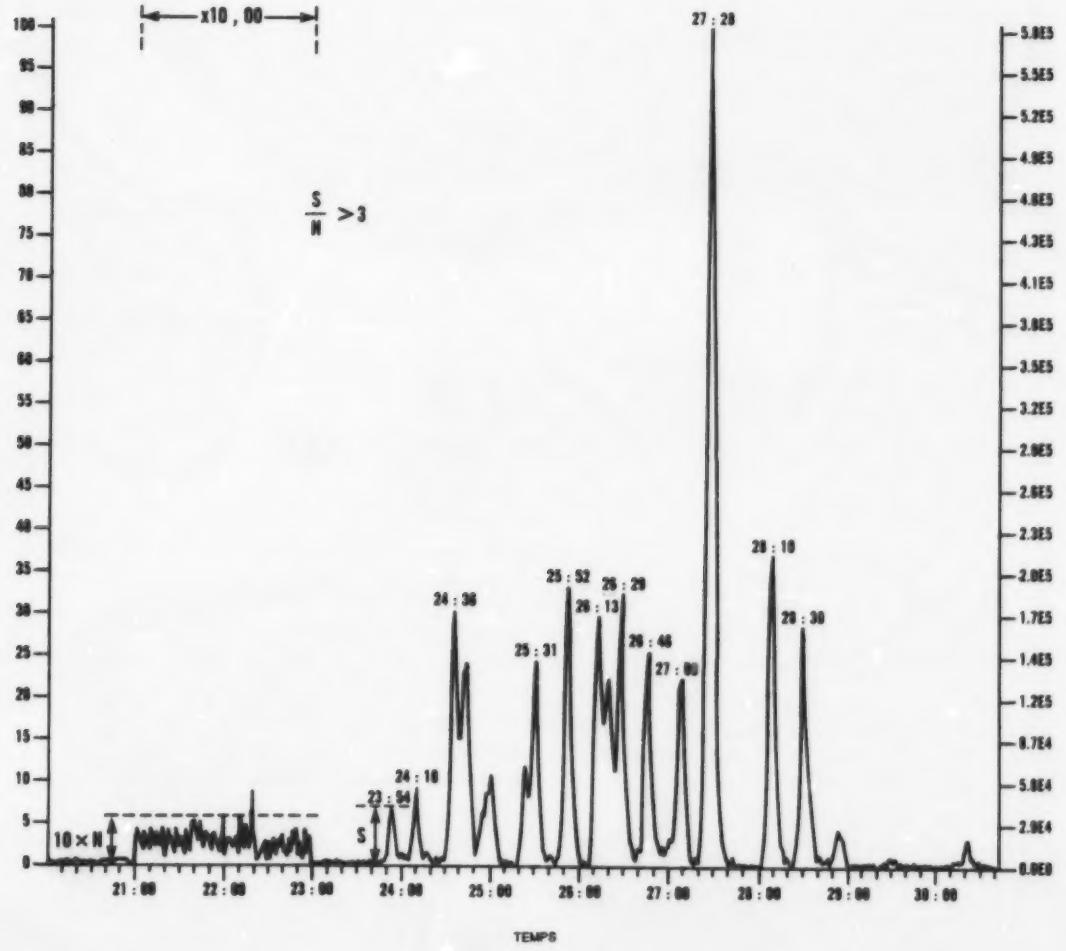


Figure 7 Détermination du bruit

Données sur l'échantillon d'effluent - Partie I

Laboratoire _____ Poids des solides filtrés (à sec) _____
Usine _____ Appareil et colonne _____
N° de l'échantillon _____ Date du premier étalonnage _____
Date du prélèvement _____ Date de l'analyse _____
Volume de l'échantillon _____ Approuvé par _____

Congénère	pg/L	LD	Homologue	pg/L	LD	NP
2,3,7,8-TCDD			TCDD			
1,2,3,7,8-P_5CDD*			P_5CDD			
1,2,3,4,7,8-H_6CDD*			H_6CDD			
1,2,3,6,7,8-H_6CDD*			H_7CDD			
1,2,3,7,8,9-H_6CDD*			OCDD			
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD						
OCDD			Total PCDD			
2,3,7,8-TCDF						
1,2,3,7,8-P_5CDF*			TCDF			
2,3,4,7,8-P_5CDF*			P_5CDF			
1,2,3,4,7,8-H_6CDF*			H_6CDF			
1,2,3,6,7,8-H_6CDF*			H_7CDF			
2,3,4,6,7,8-H_6CDF*			OCDF			
1,2,3,7,8,9-H_6CDF*						
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF			Total PCDF			
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF						
OCDF						

Analogue	Quantité ajoutée (pg)	Pourcentage de récupération
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD		
$^{13}C_{12}$-OCDD		
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF		

Note:
1. Les résultats sont corrigés en fonction du taux de récupération des analogues.
2. LD = limite de détection (pg/L par pic de composé à doser); NP = nombre de pics de composé à doser.
3. * Cette valeur représente la quantité maximale possible, car cet isomère pourrait être coélué avec d'autres.
4. ND = non détecté
5. NDR = non détecté à cause d'un rapport isotopique incorrect.
6. C = contaminant dans le blanc de méthode correspondant.
7. E = interférence possible du diphényléther chloré.

Figure 8 Données sur l'échantillon d'effluent - Partie I

Données sur l'échantillon d'effluent - Partie II

Laboratoire _____ Volume final _____
Usine _____ Appareil et colonne _____
N° de l'échantillon _____ Dossier _____
Approuvé par _____

Composé à doser	Ions contrôlés	Rapport des teneurs d'ions	Plage acceptable de teneurs	Écart par rapport au temps de rétention prévu
2,3,7,8-TCDD			0,65 - 0,89	
1,2,3,7,8-P_5CDD			1,32 - 1,78	
1,2,3,4,7,8-H_6CDD			1,05 - 1,43	
1,2,3,6,7,8-H_6CDD			1,05 - 1,43	
1,2,3,7,8,9-H_6CDD			1,05 - 1,43	
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD			0,88 - 1,20	
OCDD			0,76 - 1,02	
2,3,7,8-TCDF			0,65 - 0,89	
1,2,3,7,8-P_5CDF			1,32 - 1,78	
2,3,4,7,8-P_5CDF			1,32 - 1,78	
1,2,3,4,7,8-H_6CDF			1,05 - 1,43	
1,2,3,6,7,8-H_6CDF			1,05 - 1,43	
2,3,4,6,7,8-H_6CDF			1,05 - 1,43	
1,2,3,7,8,9-H_6CDF			1,05 - 1,43	
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF			0,88 - 1,20	
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF			0,88 - 1,20	
OCDF			0,76 - 1,02	
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD			0,65 - 0,89	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD			1,32 - 1,78	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD			1,05 - 1,43	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD			0,88 - 1,20	
$^{13}C_{12}$-OCDD			0,76 - 1,02	
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF			0,65 - 0,89	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF			1,32 - 1,78	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF			0,43 - 0,59	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF			0,88 - 1,20	

Figure 8 Données sur l'échantillon d'effluent - Partie II

On trouvera au tableau 5 les plages prévues des limites de détection de PCDD et de PCDF dans les effluents d'usines de pâtes et papiers, calculées au moyen des méthodes exposées ci-dessus et en supposant une récupération adéquate des analogues.

6.8 Seuil de dosage (SD)

Le seuil de dosage est défini comme étant le plus bas niveau auquel on peut obtenir des résultats chiffrés à un niveau de confiance précis. Pour la présente méthode, on a obtenu une valeur unique du seuil de dosage de la 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF dans les effluents d'usines de pâtes et papiers au moyen d'une évaluation statistique de données provenant d'une étude interlaboratoire. Dix laboratoires commerciaux, industriels et gouvernementaux ont participé à cette étude qui comportait l'analyse de huit portions identiques de deux échantillons d'effluents d'usines de pâtes et papiers qui contenaient des concentrations faibles et voisines de la limite de détection de 2,3,7,8-TCDD et de 2,3,7,8-TCDF. Après avoir examiné les données pour en établir la validité statistique, on a calculé les écarts-types combinés des concentrations observées. **En déterminant que le seuil de dosage correspondrait à dix fois l'écart-type des concentrations mesurées à des niveaux voisins de la limite de détection (Keith *et al.*, 1983) et en utilisant une estimation combinée de l'écart-type obtenu dans l'étude interlaboratoire, on a établi le seuil de dosage de la 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF à 15 parties par 10^{-15}. La précision de la méthode au seuil de dosage ou à un niveau voisin est estimée à $\pm$ 5 parties par 10^{-15} au niveau de confiance de 99 %.**

Tableau 5 Limites de détection visées pour les effluents des usines de pâtes et papiers

Composés à doser (pg/L)*	Limites de détection (pg/L)*
TCDD/TCDF	2 - 5
P_5CDD/P_5CDF	4 - 10
H_6CDD/H_6CDF	4 - 10
H_7CDD/H_7CDF	6 - 15
OCDD/OCDF	8 - 20

* Pour les pics de chacun des composés à doser, y compris les congénères chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8.

Section 7

Communication des données

L'article 6 du *Règlement sur les dioxines et les furannes chlorés dans les effluents des fabriques de pâtes et papiers* prévoit que les exploitants prélèvent des échantillons de l'effluent final et des effluents combinés des usines de blanchiment, conformément au texte des annexes I et II du Règlement. Les méthodes de prélèvement et de composition des échantillons sont décrites dans l'annexe A du présent document.

Les concentrations des substances énumérées dans l'annexe III du Règlement doivent être mesurées en conformité avec la présente méthode de référence. De plus, ces résultats, de même que les renseignements mentionnés dans les paragraphes suivants, doivent être transmis à Environnement Canada. On doit communiquer les données requises par écrit ou par voie électronique lorsque ce dernier moyen est rendu possible par Environnement Canada.

Les résultats de l'analyse des échantillons doivent être accompagnés d'une photocopie claire du formulaire «Données sur la provenance et la conservation de l'échantillon» correspondant. Ce formulaire est présenté à la figure 9.

Pour tout échantillon analysé, il est obligatoire de consigner les renseignements suivants dans la partie I du formulaire «Données sur l'échantillon d'effluent» (figure 8) : identité et volume de l'échantillon, type de colonne de CG utilisée, concentration des composés à doser (pg/L), limites de détection, nombre de pics d'isomères relevés pour chaque homologue, quantité d'analogues marqués ajoutée et taux de récupération de ces analogues.

Pour tous les congénères chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8, il faut inscrire, à la partie II du même formulaire, des données sur le rapport des teneurs d'ions et les temps de rétention relatifs.

Il faut soumettre avec les résultats les données suivantes d'assurance et de contrôle de la qualité (AQ-CQ) : «Données de l'essai de performance de la méthode» (figure 10); «Données d'étalonnage» (figure 11); «Données de vérification de l'étalonnage» (figure 12); «Données de vérification des limites de détection de l'appareil» (figure 13); et résultats de la vérification du blanc de méthode.

Toutes les données originales sur les échantillons et toutes les données d'AQ-CQ doivent être conservées sur disque ou sur bande pendant au moins trois ans à des fins de vérification. On devrait notamment conserver les données de vérification de la propreté de la verrerie et les résultats des essais de performance de la colonne de CG et des essais de définition des fenêtres. On doit aussi pouvoir fournir à Environnement Canada, sur demande, les documents suivants : imprimés des chromatogrammes d'ions montrant les rapports des teneurs d'isotopes et les repères des pics des composés à doser; listes des aires de pic intégrées et des temps de rétention de tous les ions détectés; relevé des dates et des heures des analyses d'échantillons; et état imprimé des données de vérification de la résolution du spectromètre de masse.

Données sur la provenance et la conservation de l'échantillon

Date _____ Soumis par _____

Usine _____ Téléphone _____

Soumis à _____ Télécopieur _____

Conditions d'entreposage durant le transport _____

N° de l'échantillon	Date et heure du prélèvement	Lieu du prélèvement	Matrice et volume	Type et volume du contenant	Analyse requise
Observations					

Registre de conservation				
Remis par	Date / Heure	Reçu par	Date / Heure	Observations
Remis par	Date / Heure	Reçu par	Date / Heure	Observations
Remis par	Date / Heure	Reçu par	Date / Heure	Observations
Remis par	Date / Heure	Reçu par	Date / Heure	Observations

Figure 9 Données sur la provenance et la conservation de l'échantillon

Données de l'essai de performance de la méthode

Laboratoire _____
Projet _____
Matrice et volume de l'échantillon _____
N° de l'échantillon _____

Appareil et colonne _____
Date de l'étalonnage _____
Date de l'analyse _____
Dossier _____
Approuvé par _____

Composé à doser	Quantité ajoutée (pg)	Pourcentage de récupération 1	2	3
2,3,7,8-TCDD				
1,2,3,7,8-P_5CDD				
1,2,3,4,7,8-H_6CDD				
1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
1,2,3,7,8,9-H_6CDD				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
OCDD				
2,3,7,8-TCDF				
1,2,3,7,8-P_5CDF				
2,3,4,7,8-P_5CDF				
1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
1,2,3,6,7,8-H_6CDF				
2,3,4,6,7,8-H_6CDF				
1,2,3,7,8,9-H_6CDF				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF				
OCDF				

Analogue	Quantité ajoutée (pg)	Pourcentage de récupération 1	2	3
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-P_5CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_6CDD				
$^{13}C_{12}$-OCDD				
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				

Figure 10 Données de l'essai de performance de la méthode

Données d'étalonnage

Laboratoire _____ Appareil et colonne _____

Usine _____ Dossier _____

Date de l'étalonnage _____ Approuvé par _____

Composé à doser	Coefficient de réponse (K) SE1	SE2	SE3	SE4	Coefficient moyen	Écart-type relatif (%)
2,3,7,8-TCDD						
1,2,3,7,8-P_5CDD						
1,2,3,4,7,8-H_6CDD						
1,2,3,6,7,8-H_6CDD						
1,2,3,7,8,9-H_6CDD						
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD						
OCDD						
2,3,7,8-TCDF						
1,2,3,7,8-P_5CDF						
2,3,4,7,8-P_5CDF						
1,2,3,4,7,8-H_6CDF						
1,2,3,6,7,8-H_6CDF						
2,3,4,6,7,8-H_6CDF						
1,2,3,7,8,9-H_6CDF						
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF						
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF						
OCDF						

Figure 11 Données d'étalonnage

Données de vérification de l'étalonnage

Laboratoire _____ Appareil et colonne _____
Usine _____ Date et heure de la vérification _____
Date de l'étalonnage _____ Dossier _____
Étalons _____ Approuvé par _____

Composé à doser	Rapport des teneurs d'ions	Valeur calculée (pg/µL)	Valeur réelle (pg/µL)	Valeur calculée / Valeur réelle
2,3,7,8-TCDD			5	
1,2,3,7,8-P_5CDD			10	
1,2,3,4,7,8-H_6CDD			10	
1,2,3,6,7,8-H_6CDD			10	
1,2,3,7,8,9-H_6CDD			10	
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD			10	
OCDD			20	
2,3,7,8-TCDF			5	
1,2,3,7,8-P_5CDF			10	
2,3,4,7,8-P_5CDF			10	
1,2,3,4,7,8-H_6CDF			10	
1,2,3,6,7,8-H_6CDF			10	
2,3,4,6,7,8-H_6CDF			10	
1,2,3,7,8,9-H_6CDF			10	
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF			10	
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF			10	
OCDF			20	
		Pourcentage de récupération calculé		
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
$^{13}C_{12}$-OCDD				
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				

Figure 12 Données de vérification de l'étalonnage

Données de vérification des limites de détection de l'appareil

Laboratoire _____ Appareil et colonne _____
Usine _____ Date et heure de la vérification _____
Date de l'étalonnage _____ Dossier _____
Étalons _____ Approuvé par _____

Composé à doser	Rapport des teneurs d'ions	Valeur calculée (pg/µL)	Valeur réelle (pg/µL)	Valeur calculée / Valeur réelle
2,3,7,8-TCDD			0,25	
1,2,3,7,8-P_5CDD			0,50	
1,2,3,4,7,8-H_6CDD			0,50	
1,2,3,6,7,8-H_6CDD			0,50	
1,2,3,7,8,9-H_6CDD			0,50	
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD			0,50	
OCDD			1,0	
2,3,7,8-TCDF			0,25	
1,2,3,7,8-P_5CDF			0,50	
2,3,4,7,8-P_5CDF			0,50	
1,2,3,4,7,8-H_6CDF			0,50	
1,2,3,6,7,8-H_6CDF			0,50	
2,3,4,6,7,8-H_6CDF			0,50	
1,2,3,7,8,9-H_6CDF			0,50	
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF			0,50	
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF			0,50	
OCDF			1,0	
		Pourcentage de récupération calculé		
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
$^{13}C_{12}$-OCDD				
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				

Figure 13 Données de vérification des limites de détection de l'appareil

Section 8

Sommaire relatif à l'assurance de la qualité

Voici un résumé des éléments d'assurance de la qualité auxquels il faut se conformer :

a) **Avant de traiter des échantillons d'effluents, rincer toute la verrerie déjà lavée (y compris le soxhlet, les évaporateurs, les colonnes, les fioles et les flacons) au dichlorométhane et à l'hexane. Réunir les liquides de rinçage et leur faire subir le même traitement que les échantillons. Dans les liquides de rinçage, les niveaux de contamination par chacun des congénères de tétra-, penta-, hexa-, hepta- et octa- CDD/CDF chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8 ne doivent pas dépasser 5, 10, 10, 15 et 50 pg par échantillon, respectivement.**

b) **Avant de traiter des échantillons d'effluents, on doit démontrer que le laboratoire peut appliquer la méthode en procédant, en triple, à une analyse de blancs de matrice (eau purifiée) dopés avec des étalons de PCDD et de PCDF naturels et marqués. Il faut respecter les critères relatifs à l'exactitude et au taux de récupération des analogues, décrits à la sous-section 5.2.**

c) **Avant l'extraction, ajouter à chacun des échantillons une quantité connue d'un mélange d'analogues marqués de façon à évaluer les pertes de composés à doser pendant le traitement de l'échantillon. Lorsque le taux de récupération de n'importe quel analogue se situe à l'extérieur de la plage de 40 à 130 %, dans le cas de la TCDD et du TCDF, et de 30 à 130 %, dans le cas des penta-, hexa-, hepta- et octa-CDD/CDF, l'échantillon doit faire l'objet d'un autre traitement et d'un autre dosage.**

d) **Immédiatement avant l'analyse par CG-SM, ajouter à chaque extrait d'échantillon des concentrations connues de $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD et de $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD. Ces deux composés servent de points de référence pour les temps de rétention des analogues marqués et permettent de calculer le taux de récupération de ces analogues.**

e) **Avec chaque lot d'échantillons, composé d'au plus 10 échantillons, traiter un échantillon de blanc de méthode consistant en 1 L d'eau très pure dopée avec des analogues. Les limites acceptables pour la présence des congénères de dioxine et de furane chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8 dans les échantillons des blancs de méthode sont de 5 pg dans le cas des TCDD et des TCDF, 10 pg pour les penta- et hexa-CDD/CDF, 15 pg dans le cas des hepta-CDD/CDF et 50 pg pour les OCDD/OCDF. Pour les échantillons soumis à des essais de conformité, le résultat obtenu pour un congénère chloré aux positions 2, 3, 7 et 8 doit être marqué d'un «C» si le même congénère est présent, dans le blanc de méthode correspondant, à une concentration dépassant la limite acceptable appropriée.**

f) **Produire un imprimé permettant de vérifier que le pouvoir de résolution du spectromètre est d'au moins 10 000 avant et après chaque série**

d'injections effectuée conformément à la présente méthode.

g) **Utiliser un mélange de définition des fenêtres contenant le premier et le dernier des isomères élués dans chaque groupe d'homologues de PCDD et de PCDF pour déterminer correctement les fenêtres de temps de rétention utilisées pour la détection d'ions spécifiques de chacun des homologues. Cette analyse doit être répétée tous les jours** (*cf.* 6.2 et 6.3).

h) **Confirmer chaque jour que la 2,3,7,8-TCDD et ses isomères les plus proches sont séparés de façon acceptable par chromatographie. S'il faut utiliser une deuxième colonne pour le dosage du 2,3,7,8-TCDF, on doit aussi démontrer que cette substance est bien séparée de ses isomères les plus proches** (*cf.* 6.3).

i) **Avant d'analyser des échantillons, tracer une courbe d'étalonnage pour chaque homologue de PCDD et de PCDF naturels, de façon à vérifier la linéarité de la réponse du spectromètre dans la plage de concentrations allant de 0,25 à 100 pg/µL** (*cf.* 6.6).

j) **Vérifier l'étalonnage en analysant l'étalon prévu à cette fin (SE3) au moins une fois pendant chaque période de 12 h au cours de laquelle des échantillons sont analysés. Les concentrations de 2,3,7,8-TCDD et de 2,3,7,8-TCDF calculées à l'aide des coefficients de réponse moyens obtenus au cours des premiers essais d'étalonnage doivent se situer à 15 % près de leurs valeurs réelles. Les concentrations calculées de tous les autres composés naturels doivent se situer à 20 % près de leurs valeurs réelles respectives. Le taux de récupération calculé pour chaque composé analogue doit se situer entre 75 et 125 %. Il faut apporter des corrections chaque fois qu'un composé naturel ou analogue ne subit pas avec succès cet essai de vérification** (*cf.* 6.4 et 6.6).

k) **Évaluer les limites de détection de l'appareil de CG-SM en analysant la solution étalon la moins concentrée (SE1). Cette analyse doit être répétée chaque jour.**

l) **Pour vérifier l'exactitude de la méthode, analyser périodiquement la substance de référence 1614 (solution de 2,3,7,8-TCDD du NIST (*National Institute of Standards and Technology*, auparavant connu sous le nom de *National Bureau of Standards*, ou NBS). À mesure qu'apparaîtront de nouvelles substances de référence, on devrait les intégrer au programme d'AQ afin d'en améliorer le rendement.**

m) **Les résultats d'analyses doivent être accompagnés d'une documentation complète. Tous les documents relatifs à l'AQ-CQ et toutes les données brutes de CG-SM doivent être disponibles à des fins de vérification** (*cf.* section 7).

Section 9

Validation de la méthode

Des études visant à évaluer la précision et l'exactitude de la méthode sont en cours et feront l'objet d'un rapport distinct.

Références

1. Creaser, C.S. et A.A. Haddad, «Fractionation of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, and Polychlorinated Dibenzofurans on Porous Graphitic Carbon», *Analytical Chemistry*, vol. 61, nº 11, p. 1300-1302 (1989).

2. Environnement Canada et Santé et Bien-être social Canada, «*Loi canadienne sur la protection de l'environnement*, Liste des substances d'intérêt prioritaire, Rapport d'évaluation nº 1 : Dibenzodioxines polychlorées et dibenzofurannes chlorés», PSL - 1F (1990).

3. Environnement Canada, «A Method for the Analysis of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in Ambient Air Samples», rapport inédit, nº de réf. CD 890201 (février 1989).

4. Keith, L.H., W. Crummett, J. Deegan, R.A. Libby, J.K. Taylor et G. Wentler, «Principles of Environmental Analysis», *Analytical Chemistry*, vol. 55, nº 14, p. 2217 (décembre 1983).

5. Lamparski, L.L. et T.J. Nestrick, «Determination of Tetra-, Hexa-, and Octachlorodibenzo-*p*-dioxin Isomers in Particulate Samples at Part Per Trillion Levels», *Analytical Chemistry*, vol. 52, nº 3, p. 2045-2054 (1980).

6. NCASI (National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement), «Procedures for the Analysis of Pulp and Paper Industry Wastewater, Solid Waste and Bleached Pulp for Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans», NCASI Method PCDD/F - 90.01 (juin 1990).

7. U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), «EPA Method 1613 : Tetra-through Octa-chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, Revision A» (avril 1990).

Annexe A

Mode opératoire d'échantillonnage

1.0 Introduction

Il est important de s'assurer que les échantillons prélevés sont représentatifs, exempts de toute contamination externe et préservés adéquatement. Les règles suivantes sont proposées en vue de permettre le prélèvement d'échantillons représentatifs tout en réduisant au minimum leur contamination et leur dégradation.

On devrait prélever deux échantillons composites de 1 L de chaque effluent final des usines de blanchiment et de leurs effluents mixtes, définis dans les sections suivantes, aux intervalles prévus aux annexes I et II du *Règlement sur les dioxines et les furannes dans les effluents des fabriques de pâtes et papiers.*
L'échantillonnage peut se faire par les techniques manuelles ou automatiques décrites ci-dessous.

2.0 Contamination des échantillons

Les échantillons de dioxines ou de furanes peuvent être contaminés à toutes les étapes de leur prélèvement, de leur préservation, de leur expédition et de leur manipulation. Parmi les sources potentielles de contamination, on compte un mauvais nettoyage des contenants, des tubes, etc. servant au prélèvement, une manipulation inadéquate, le fait de ne pas porter de gants de latex ou de mal les porter et la présence de saletés aux points d'échantillonnage. Les contenants qui conviennent le mieux aux échantillons de dioxines ou de furanes sont des bouteilles en verre ambré à capuchon revêtu de téflon. Les échantillons ne devraient jamais venir en contact avec aucun plastique autre que le téflon, sauf à la tête des pompes échantillonneuses automatiques, où il est acceptable de se servir de tubes en silicone de qualité chirurgicale ayant une longueur minimale. On devrait laver tous les contenants à échantillons (bouteilles, éprouvettes graduées, etc.) avec un détergent standard de qualité «laboratoire», puis les rincer avec des portions d'eau désionisée, d'acétone, d'hexane et de dichlorométhane. Les contenants devraient être séchés à l'air dans un endroit non contaminé, puis bouchés ou recouverts d'un papier d'aluminium en attendant d'être utilisés. Il existe dans le commerce des bouteilles prélavées éprouvées.

Afin de réduire au minimum les possibilités d'intercontamination, il est recommandé d'utiliser, pour chaque lieu d'échantillonnage, un jeu complet de tout le matériel et de tous les dispositifs d'échantillonnage ainsi que de tous les tubes, robinets et autres éléments venant en contact avec les échantillons. C'est à la personne qui procède à l'échantillonnage qu'il revient de prouver que le matériel d'échantillonnage est propre, exempt de contamination et adapté aux besoins de l'échantillonnage et du dosage. En général, tout appareil déménagé d'un point à un autre devrait subir les étapes suivantes de nettoyage et de préparation : lavage à l'eau chaude avec un détergent non phosphaté, rinçage à l'eau chaude, rinçage à l'acétone, rinçages à l'eau chaude et à l'eau froide, rinçage à l'eau distillée et, finalement, multiples rinçages avec l'effluent à échantillonner. Une fois le matériel nettoyé, ses orifices destinés à venir en contact avec les échantillons devraient

être recouverts d'un papier d'aluminium pour le transport.

On recommande aussi d'enfiler des gants en latex non poudrés immédiatement avant de manier les bouteilles à échantillon primaire à chaque point d'échantillonnage, une fois que les travaux salissants sont terminés. Cette précaution réduit au minimum les risques d'intercontamination.

3.0 Échantillonnage d'un effluent final

Les échantillons d'effluent final devraient être prélevés dans le courant qui se déverse dans les eaux réceptrices, en aval de tous les dispositifs de traitement des eaux usées de l'usine. S'il existe plusieurs points de rejet, on devrait échantillonner chaque courant rejeté, tous les échantillons étant ensuite réunis en un seul effluent final. Le mode d'échantillonnage peut être soit manuel, soit automatique; quel qu'il soit, il est essentiel de prélever les échantillons en un endroit où les eaux sont bien mélangées.

3.1 Échantillonnage manuel

L'échantillon peut être prélevé avec du matériel simple, notamment des seaux, des entonnoirs et une chaîne ou une perche assez longue. Le matériel doit convenir à l'échantillonnage et au dosage effectués et, en général, il doit être réservé à un seul point d'échantillonnage. La marche à suivre pour le nettoyage du matériel déménagé d'un point à un autre est décrite à la section 2.0 ci-dessus.

Cette technique est moins stricte que celle de l'échantillonnage automatique en continu; il faut donc, pour obtenir un échantillon représentatif, prélever manuellement des échantillons de l'effluent à des intervalles réguliers sur une période de 24 heures.

L'échantillonnage manuel peut être effectué au moyen d'un échantillonneur automatique fonctionnant en mode manuel lorsque le mode automatique ne fonctionne pas.

3.1.1 Mode opératoire détaillé

L'échantillonnage doit consister à prélever manuellement des échantillons instantanés dans des bouteilles de 500 mL à raison d'au moins un échantillon aux trois heures (pendant une période de 24 heures), en un point représentatif du courant de l'effluent final.

On devrait adopter le mode opératoire suivant pour l'échantillonnage.

a) Ouvrir les robinets d'échantillonnage ou le couvercle de l'égout.

b) Mettre des gants de latex.

c) Enlever le capuchon d'une bouteille prélavée.

d) Déposer le capuchon, revêtement en haut, sur une surface à l'abri des sources possibles de contamination.

e) Au besoin, mettre la bouteille dans un dispositif d'allonge, et la plonger dans le courant. Lorsque cela est impossible, prélever l'échantillon au moyen d'un seau en acier inoxydable prélavé.

f) Rincer deux fois la bouteille (ou le seau) avec l'échantillon à prélever.

g) Remplir la bouteille d'échantillon.

h) Rincer le capuchon en y versant environ 10 % du contenu de la bouteille.

i) Remplir la bouteille jusqu'au col.

j) La déposer sur une surface solide.

k) Visser le capuchon sur la bouteille.

l) Identifier toutes les bouteilles en indiquant leur contenu ainsi que le lieu et le moment de l'échantillonnage.

m) Mettre la bouteille dans une glacière (à une température de 1 à 5 °C).

n) Fermer tous les robinets d'échantillonnage ou les couvercles d'égout.

o) À la fin de la période de 24 heures, apporter la glacière renfermant les bouteilles d'échantillon primaire au laboratoire.

p) Dans chaque bouteille d'échantillon primaire, prélever le volume requis (voir le paragraphe *q*) ci-après) et le transvaser dans chacune des deux bouteilles à échantillon prélavées de 1 L, en procédant comme suit :

- Rincer une éprouvette graduée prélavée de 500 mL, réservée à l'effluent échantillonné.
- Pour le rinçage, agiter la bouteille à échantillon primaire et verser 10 mL de son contenu dans l'éprouvette graduée de 500 mL. S'assurer que *toutes* les surfaces intérieures sont rincées à fond. Jeter l'eau de rinçage et rincer de nouveau avec une autre portion de 10 mL.
- Agiter de nouveau la bouteille à échantillon primaire et verser le volume requis (*cf. q*) ci-dessus) dans l'éprouvette graduée de 500 mL.
- Verser ce volume dans une bouteille à échantillon de 1 L.
- Répéter les deux dernières étapes pour la seconde bouteille de 1 L.

q) Le volume de prélèvement requis dans chaque bouteille à échantillon primaire est de 1 L divisé par le nombre de bouteilles à échantillon primaire (pour obtenir un échantillon composite représentatif de la période d'échantillonnage). Pour que l'échantillon soit proportionnel au débit, multiplier ce volume par le rapport suivant : débit au moment de l'échantillonnage, divisé par le débit moyen sur la période de 24 heures.

r) Boucher fermement les deux bouteilles de 1 L avec un capuchon de téflon prélavé et indiquer leur contenu ainsi que le lieu et la date de l'échantillonnage.

3.2 Échantillonnage automatique

Il est possible de prélever les échantillons d'effluent final au moyen de matériel automatique. Les échantillonneurs automatiques doivent convenir, tant du point de vue de la mécanique que de l'alimentation électrique, au milieu où ils seront utilisés; il faudrait aussi qu'ils soient faciles d'accès pour les inspections et l'entretien courant. Les trois caractéristiques les plus importantes du matériel d'échantillonnage automatique sont la capacité d'obtenir un échantillon représentatif, la composition du matériel et la stabilité de la température.

Il est essentiel que l'échantillon prélevé par un échantillonneur automatique le soit à un point du courant de l'effluent final où les eaux sont mélangées à fond. En ce qui a trait à la composition du matériel, on peut généralement répondre aux critères en utilisant de façon constante des matières comme le téflon et le verre. Il est permis de se servir d'une longueur minimale de tube en caoutchouc de silicone de qualité chirurgicale à la tête d'une pompe péristaltique.

La meilleure façon de contrôler la stabilité de la température consiste à enregistrer la température en continu et à inscrire les données obtenues dans un registre propre à l'échantillonneur, qui serait conservé près de celui-ci et où l'on devrait aussi inscrire les données concernant les réparations, les inspections, l'utilisation courante et l'entretien.

On devrait suivre le mode opératoire détaillé recommandé par le fournisseur d'échantillonneurs automatiques.

Deux échantillons composites de 1 L de l'effluent final doivent être recueillis sur une période de 24 heures, de l'une ou l'autre des façons suivantes :

a) Prélever en continu un échantillon de l'effluent final en quantités constantes ou proportionnelles au débit.

b) Composer des échantillons primaires d'effluent final ayant un volume égal (prélevés au moins aux trois heures).

c) Composer des échantillons primaires d'effluent final ayant un volume égal (prélevés au moins aux trois heures) en quantités proportionnelles au débit observé au moment de l'échantillonnage.

L'échantillonneur automatique devrait être programmé, s'il est possible de le faire, de façon à permettre d'utiliser la fonction de purge. Il devrait assurer l'obtention d'un volume au moins suffisant à la fin de la période de 24 heures. Si l'échantillon est recueilli dans un seul contenant, on devrait le répartir dans deux bouteilles à échantillon de 1 L à la fin de la période d'échantillonnage, en l'agitant avec une tige en verre prélavée et en laissant un petit espace mort au-dessus. Si l'échantillon est recueilli dans une ou plusieurs séries de bouteilles à échantillon primaire, le transvaser dans deux bouteilles à échantillon de 1 L conformément aux directives énoncées au point *p*) du paragraphe 3.1.1, ou l'y verser directement après agitation si les volumes correspondent à ceux requis.

3.3 Composition des échantillons de rejets multiples

En cas d'échantillonnage séparé de rejets multiples, on doit préparer un échantillon composite proportionnel au débit de chacun des effluents. Suivre la méthode décrite à la section 4.3 afin d'obtenir deux échantillons composites de 1 L.

4.0 Échantillonnage des effluents mixtes des usines de blanchiment

Préparer un échantillon mixte des effluents de chaque usine de blanchiment. Il doit comprendre le trop-plein de chaque cuve étanche qui sort de l'usine de blanchiment mais il exclut tout le liquide recyclé réutilisé dans l'usine. Sont aussi exclus toutes les boues de chaux et tous les autres ajouts venant de l'extérieur de l'usine de blanchiment. Il sera habituellement nécessaire de prélever l'échantillon manuellement, de sorte qu'il soit composé proportionnellement au débit des eaux d'égout ou des filtrats acides et alcalins. Les résultats devraient être accompagnés de données sur le débit total des effluents de chaque usine de blanchiment.

4.1 Échantillonnage manuel

4.1.1 Mode opératoire détaillé

Dans le cas des eaux d'égout ou des filtrats de blanchiment acides, il faudrait prendre les mesures additionnelles suivantes pour chaque courant échantillonné.

a) Avant de commencer à prélever chaque échantillon primaire, demander à

l'exploitant de l'usine quelle est la concentration de chlore résiduel observée.

b) À la suite de l'étape *j*) décrite au paragraphe 3.1.1, ajouter dans la bouteille à échantillon primaire du Na_2SO_3, en quantités proportionnelles à celles indiquées au tableau A.1 (en fonction de la concentration de chlore résiduel observée).

4.2 *Échantillonnage automatique*

Suivre le mode opératoire décrit à la section 3.2 en ayant soin au préalable, pour les courants acides, d'ajouter dans les bouteilles de l'échantillonneur automatique la quantité nécessaire de Na_2SO_3. Cette quantité est déterminée à partir du tableau A.1, en fonction du volume des bouteilles utilisées avec l'échantillonneur automatique et de la concentration prévue de chlore résiduel.

4.3 *Techniques de composition des effluents des usines de blanchiment*

On prépare l'échantillon mixte des effluents de chaque usine de blanchiment en combinant les divers échantillons en proportion du débit de chaque effluent, qui peut être évalué par un bilan massique. On doit se procurer les données de débit pour chaque effluent avant de préparer l'échantillon composite final au terme de la période de 24 heures.

Pour ce faire, suivre le mode de composition en fonction du débit exposé ci-après pour produire deux échantillons de 1 L.

a) Rincer une éprouvette graduée prélavée de 500 mL pour chacun des échantillons composites requis.

b) Pour le rinçage, agiter la bouteille de 1 L contenant l'échantillon de l'effluent ayant le débit le plus élevé et verser 10 mL de son contenu dans l'éprouvette graduée de 500 mL. S'assurer que *toutes* les surfaces intérieures sont rincées à fond. Jeter l'eau de rinçage et rincer de nouveau avec une autre portion de 10 mL.

c) Agiter de nouveau la bouteille de 1 L et verser le volume requis (*cf.* note 1) dans l'éprouvette graduée de 500 mL.

d) Verser ce volume dans la bouteille prélavée de 1 L destinée à recevoir l'échantillon composite.

Tableau A.1 Ajouts de sulfite de sodium requis dans les bouteilles à échantillon primaire d'eaux d'égout ou de filtrats de blanchiment acides

Chlore résiduel (mg/L)	Quantité de Na_2SO_3 à ajouter dans chaque bouteille à échantillon primaire de 500 mL (mg)
1 - 100	95
101 - 200	191
201 - 300	287
301 - 400	382
401 - 500	478

Note : Ajouter le Na_2SO_3 dans la bouteille à échantillon primaire de 500 mL au moment de l'échantillonnage *in situ*.

e) Reprendre toutes les étapes qui précèdent avec chacun des échantillons qui formeront l'échantillon composite final.

f) Boucher fermement la bouteille à échantillon composite avec un capuchon en téflon prélavé et indiquer son contenu ainsi que le lieu et la date de l'échantillonnage.

Note 1 : Le volume d'échantillon à conserver pour chaque effluent échantillonné est le produit de 1 L par le rapport suivant : débit moyen de l'effluent échantillonné, divisé par le débit moyen total de tous les effluents échantillonnés.

5.0 Expédition et stockage des échantillons

Tous les échantillons devraient être conservés à une température de 1 à 5 °C durant le prélèvement et l'expédition afin de réduire au minimum la possibilité de dégradation. On doit mettre un nombre suffisant de sacs réfrigérants dans les glacières servant à l'expédition de façon à s'assurer que les échantillons restent au froid. On devrait séparer les diverses bouteilles mises dans la glacière par des gaines de protection et remplir tous les grands espaces morts. Les échantillonneurs automatiques devraient être munis de leur propre système de refroidissement.